

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean-yves MACHAT

Etude d'un nouvel electrolyte pour la pile LECLANCHE

Soutenue le 3 Juillet 1972 devant la commission d'examen.

M M. J. BESSON

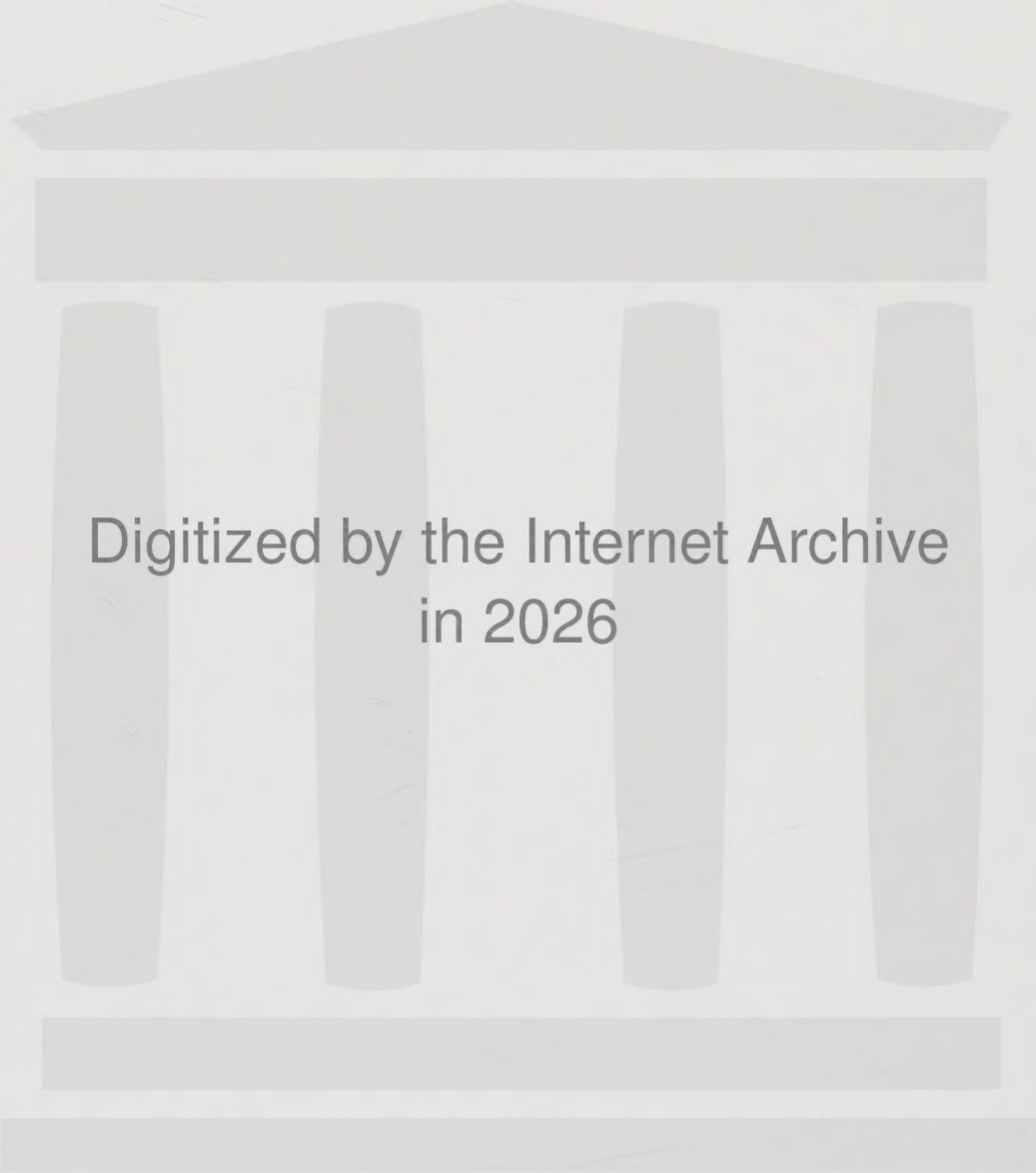
Président

J. GUITTON

J.C. SOHM

R. VIC

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533909_0002

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean-yves MACHAT

Etude d'un nouvel electrolyte pour la pile LECLANCHE

Soutenue le 3 Juillet 1972 devant la commission d'examen.

M M. J. BESSON

Président

J. GUITTON

J.C. SOHM

R. VIC

}

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BENOIT Jean	Radioélectricité
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BESSON Jean	Electrochimie
BEZEZ Henri	Chirurgie générale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BRAVARD Yves	Géographie
BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
CALAS François	Anatomie
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
CHATEAU Robert	Thérapeutique
CHENE Marcel	Chimie papetière
COEUR André	Pharmacie chimique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
COULOMB Max	Biologie animale
CRAYA Antoine	Mécanique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale

MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GALLISSOT François	Mathématiques pures
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GERBER Robert	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHAPME Jean	Biologie végétale
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Electrotechnique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides

MM. SOUTIF Michel	Physique Générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
VAILLAND François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAÏN Alice	Pharmacie galénique
M VERAÏN André	Physique
Mme VEYRET Dominique	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCHE Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BULLEMER Bernhard	Physique
HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie Générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESIE Pierre	Métallurgie
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie Générale
ROBERT André	Chimie Papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et Chirurgie
SARRCT-REYNAULD Jean	Géologie

MM. SIBILLE Robert
SIROT Louis
Mme SOUTIF Jeanne

Construction Mécanique
Chirurgie Générale
Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie Analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARMAND Yves	Chimie
BEGUIN Claude	Chimie organique
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
BILLET Jean	Géographie
BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
BRIERE Georges	Physique expérimentale
BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BRUGEL Lucien	Energétique
BUISSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CHIBON Pierre	Biologie animale
COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTE René	Physique
CROUZET Guy	Radiologie
DURAND Franis	Métallurgie
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
GAVEND Michel	Pharmacologie
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
GROULADE Joseph	Biochimie Médicale
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine Préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
JULLIEN Pierre :	Mathématiques Pures
KAHANE André	Physique Générale

M. KUHN Gérard	Physique
Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LANCIA Roland	Physique Atomique
LE JUNTER Noël	Electronique
LEROY Philippe	Mathématiques
LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
LUU DUC Cuong	Chimie Organique
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine Préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHOULIER Jean	Physique (IUT A)
MICOUD Max	Maladies infectieuses
MOREAU René	Hydraulique (INP)
NEGRE Robert	Mécanique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie
PELMONT Jean	Physiologie animale
PERRET Jean	Neurologie
PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle PIERY Yvette	Biologie Animale
MM. RACHAIL Michel	Médecine Interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RICHARD Lucien	Botanique
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
SHAN Jean-Claude	Chimie Générale
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologique
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VIALON Pierre	Géologie
VOOG Robert	Médecine Interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHEEKE John	Thermodynamique
GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
SIDNEY Stuard	Mathématiques Pures
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUNET Jacqueline	Microbiologie

A ma femme

A mon fils

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire, m'a aidé de ses conseils et me fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs J. GUITTON, Maître de Conférences, et J.C. SOHM, Maître de Conférences, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les connaissances qu'ils ont su me communiquer.

Je remercie Monsieur R. VIC, Directeur du Laboratoire de Recherche de la C.I.P.E.L. qui a bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Cette étude a été réalisée grâce à l'aide financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais que je tiens à remercier en la personne de Monsieur le Colonel DUFFET.

Je remercie vivement mon camarade et ami J. AUGUSTYNSKI pour l'aide efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également Madame D. FOSCALLO, pour la contribution technique qu'elle a apportée à ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer et maintenir une atmosphère cordiale et qui n'ont jamais été avares de leur aide et de leurs conseils.

Madame CHATAGNON et Monsieur PALLOIX ont apporté à la réalisation de ce texte une contribution importante, je les en remercie vivement.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<i>I N T R O D U C T I O N</i>	1
<i>I. - CONSIDERATION GENERALE SUR LA CONSERVATION DES PILES</i>	3
<i>II. - ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU ZINC EN VUE DU CHOIX DE L'ELECTROLYTE</i>	5
1.- <u>ETUDE DE LA MODIFICATION DU PH</u>	5
1.a) <i>Courbe de polarisation à différents pH</i>	
1.b) <i>Démarrage intensiostatique après conservation</i>	
2. - <u>ETUDE DU CHOIX DE L'ANION DEPASSIVANT</u>	9
2.a) <i>Pouvoir dépassivant</i>	
2.b) <i>Influence sur la corrosion du zinc</i>	
2.c) <i>Conclusion</i>	
3. - <u>ETUDE DE LA CONCENTRATION DE L'ELECTROLYTE</u>	10
3.a) <i>Etude du démarrage</i>	
3.b) <i>Etude de la corrosion</i>	
3.c) <i>Etude de la conductivité</i>	
3.d) <i>Electrolyte à base de chlorure</i>	
4. - <u>CONCLUSION</u>	12
<i>III. - ETUDE DU FONCTIONNEMENT DU MnO_2 EN MILIEU FAIBLEMENT BASIQUE</i>	14
1. - <u>ETUDE EN COUCHE MINCE</u>	14
1.a) <i>Résultats</i>	
1.b) <i>Analyse des mécanismes proposés pour la décharge de MnO_2</i>	

2. - <u>ETUDE EN COUCHE EPAISSE</u>	16
2.a) Réalisation	
2.b) Problème de l'échange ionique de MnO_2	
2.c) Fonctionnement en décharge	
IV. - <u>ESSAIS EN PILE</u>	22
1. - <u>ETUDE DE LA REALISATION D'UNE PILE</u>	22
1.a) Construction de la pile	
1.b) Problèmes du papier séparateur	
1.c) Remarque	
2. - <u>VERIFICATION EN PILE DES RESULTATS OBTENUS EN ELECTRODES SEPARÉES</u>	25
2.a) Forme de la courbe de décharge	
2.b) Influence de la concentration en ion ClO_4^-	
2.c) Influence du cation	
2.d) Influence de l'anion	
3. - <u>ETUDE DE LA CONSERVATION DES PILES</u>	27
3.a) Conservation à 20°C	
3.b) Conservation à 60°C	
3.c) Démarrage après conservation	
4. - <u>ETUDE DU FONCTIONNEMENT A FROID</u>	28
5. - <u>LES REGIMES DE DECHARGE</u>	28
5.a) Régimes continus	
5.b) Régimes intermittents	
V. - <u>PROBLEMES RELATIFS AUX REGIMES FORTS INTERMITTENTS</u>	31
1. - <u>MISE EN EVIDENCE DU PROBLEME</u>	31
1.a) Première hypothèse	

- 1.b) Deuxième hypothèse
- 1.c) Troisième hypothèse

2. - <u>ETUDE DE LA PASSIVATION EN OXYDATION INTERMITTENTE</u>	33
3. - <u>INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	35
4. - <u>SOLUTIONS ENVISAGEES</u>	37
4.a) Amélioration par le mélange de $MgCl_2$ - $Mg(ClO_4)_2$	
4.b) Amélioration par l'emploi du zinc divisé	

VI. - AUTRE DEVELOPPEMENT ET CONCLUSION

1. - <u>AUTRE DEVELOPPEMENT : PILE $Zn/Mg(ClO_4)_2/HgO$</u>	38
2. - <u>CONCLUSION</u>	39

A N N E X E 40

I. - EXPERIENCES SUR ELECTRODES SEPARÉES 40

1. - <u>MESURE DU DEGAGEMENT D'HYDROGENE PENDANT LA CORROSION DU ZINC</u>	40
2. - <u>ETUDE INTENSIOSTATIQUE ANODIQUE DES COURBES DE POLARISATION ET DE DEMARRAGE APRES CONSERVATION DU ZINC</u>	41
2.a) Polarisation du zinc	
2.b) Démarrage après conservation du zinc	

3. - <u>ETUDE DU DEMARRAGE A CHARGE CONSTANTE</u>	42
---	----

II. - ESSAIS EN PILE 44

- 1.a) La Capacité
- 2.b) Les régimes de décharge

B I B L I O G R A P H I E

I N T R O D U C T I O N

C'est en 1866 que LECLANCHE⁽¹⁾ inventa la première pile zinc-dioxyde de manganèse, dont l'électrolyte était une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Il a cependant fallu attendre 1888 pour que GASSMER donne à cet invention sa véritable portée industrielle en présentant la pile zinc-MnO₂ dans une structure peu différente de celle que nous connaissons de nos jours : un électrolyte immobilisé et une anode de zinc faisant office de godet. Depuis cette époque, on a proposé diverses modifications de l'électrolyte : soit l'adjonction à NH₄Cl d'un autre chlorure tel que AlCl₃⁽²⁾, MgCl₂⁽³⁾, MnCl₂⁽⁴⁾ et surtout ZnCl₂⁽⁵⁾, soit l'utilisation d'un électrolyte de pH différent (HNO₃, H₂SO₄ et surtout NaOH ou KOH). Cette dernière solution est à la base de la deuxième génération de piles de type Leclanché : depuis 1955, la pile alcaline connaît un essor rapide. Signalons une autre direction de recherche importante, celle qui consiste à remplacer le zinc par un alliage de magnésium et à utiliser un électrolyte inventé par LOZIER⁽⁶⁾ en 1961. Le développement industriel de la pile Mg-MnO₂ reste cependant faible.

Le fonctionnement d'une pile est basé sur le compromis suivant : lorsqu'elle débite, les deux électrodes doivent être "actives" vis-à-vis du milieu pour que les réactions électrochimiques puissent avoir lieu ; par contre, au repos, les deux électrodes doivent rester inactives vis-à-vis du milieu pour que la pile se conserve. On peut remarquer que l'oxyde MnO₂ est thermodynamiquement stable dans l'eau, alors que le zinc ne l'est pas. Un électrolyte aqueux devra donc comporter à la fois un "passivant" et un "activant ou dépassivant" pour le zinc ; dans l'électrolyte Leclanché, NH₄⁺ est le passivant, Cl⁻ est le dépassivant.

Malgré un siècle d'améliorations techniques qui ont fait de la pile Leclanché un produit globalement satisfaisant, celle-ci présente encore deux défauts importants : le mauvais fonctionnement aux forts régimes de décharge et la faible durée de conservation.

a) La miniaturisation de l'électronique et le développement des petits moteurs à courant continu exigent de forts régimes de décharge. La pile Leclanché alcaline convient à ces nouvelles applications, malheureusement son prix est nettement plus élevé que celui de la pile Leclanché saline, sa conservation est moins bonne et son étanchéité très mauvaise.

b) La conservation, malgré de notables progrès, reste insuffisante aux yeux de l'utilisateur, surtout à haute température (45° et 60°C). La pile Mg-MnO_2 constitue une amélioration importante à ce point de vue ; cependant, l'utilisation du Mg soulève des problèmes que la technique n'a pas encore totalement résolus.

Notre voie de recherche consiste à améliorer notablement la conservation des piles en gardant le couple Zn-MnO_2 et en abandonnant l'électrolyte $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$.

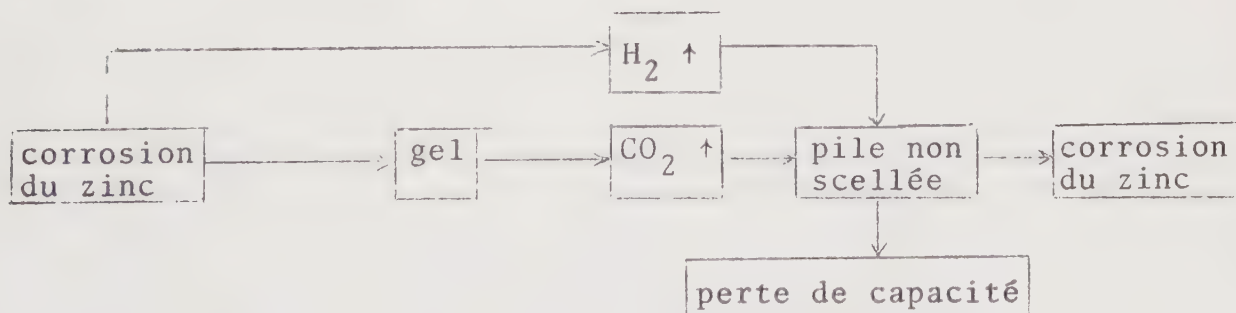
I. - CONSIDERATIONS GENERALES
SUR LA CONSERVATION DES PILES

On reconnaît généralement que la perte de capacité de la pile Leclanché au cours du stockage provient de l'évaporation de l'eau et de la consommation du dioxyde de manganèse par le gel organique⁽⁷⁾.

Au contact de l'électrolyte, le zinc se corrode lentement avec dégagement d'hydrogène^(8,9) :



La présence du gel au contact du zinc ralentit cette réaction⁽⁷⁾. Malheureusement, le gel s'hydrolyse : les produits ainsi formés sont solubles et diffusent jusqu'au dioxyde où ils sont oxydés avec dégagement de gaz carbonique. La production simultanée de CO_2 et de H_2 nécessite de la pile une communication avec l'extérieur : celle-ci est réalisée par l'intermédiaire d'un crayon poreux. Avec les deux gaz précédents s'échappe aussi de la vapeur d'eau, ce qui entraîne le dessèchement progressif de la pile. Le processus est résumé dans le schéma ci-dessous.



En réduisant presque complètement la corrosion du zinc, on pourrait alors supprimer le gel et éliminer ainsi toute forme de dégagement gazeux. Rien ne s'opposerait alors à la fermeture complète de la pile.

ROETHELI⁽¹⁰⁾ a étudié l'évolution de la corrosion du zinc en fonction du pH. Il indique que son minimum se situe entre 7 et 12, c'est-à-dire dans la zone du minimum de solubilité de Zn(OH)_2 (figures 1 et 2). Utiliser un électrolyte dans ce domaine de pH est donc une première amélioration possible.

On sait d'autre part que les chlorures sont les anions les plus favorables au développement de la corrosion. Employer un agent "actif" moins agressif est une seconde possibilité.

Notre voie de recherche a consisté à utiliser simultanément ces deux possibilités.

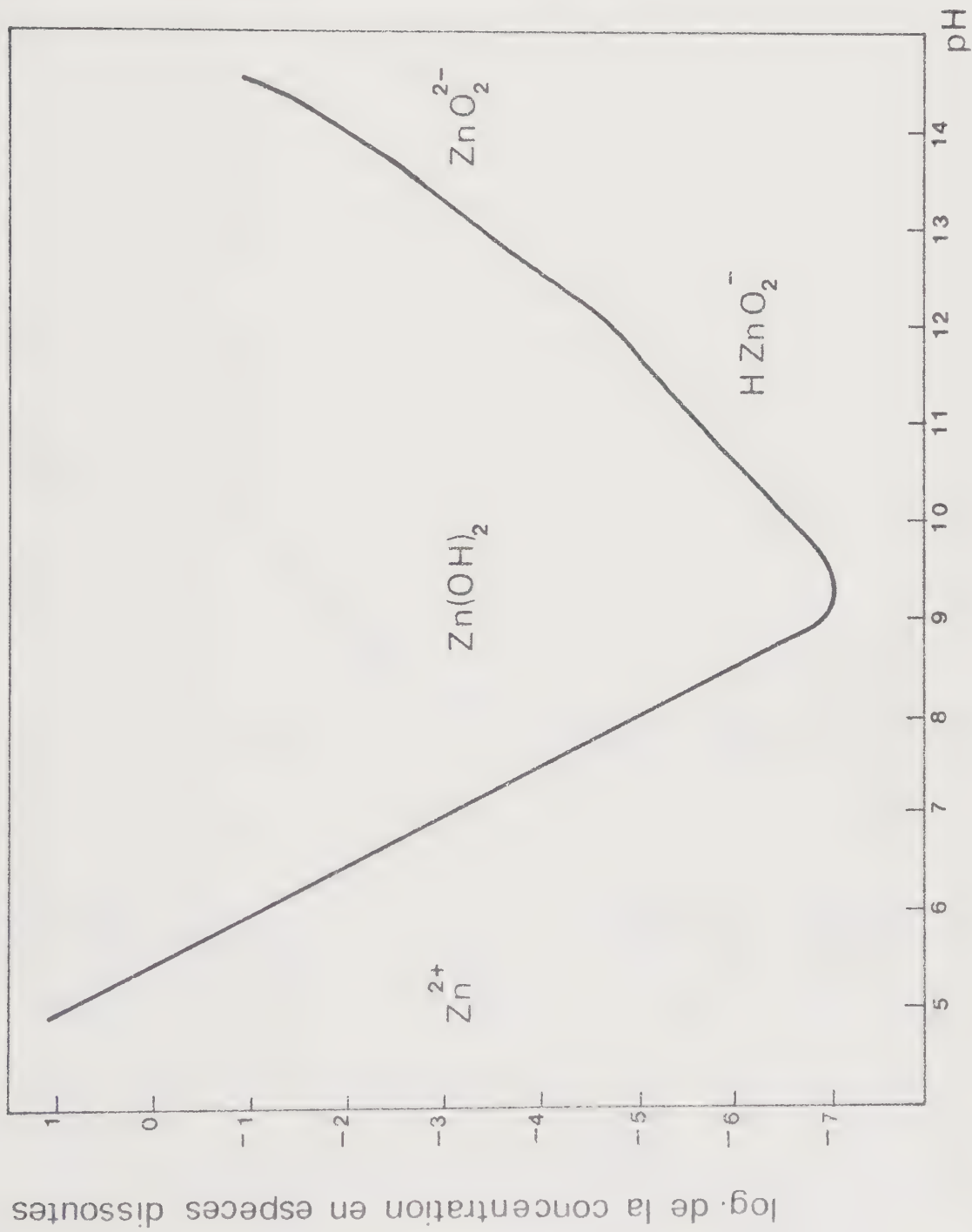


Fig.1 SOLUBILITE de $Zn(OH)_2$

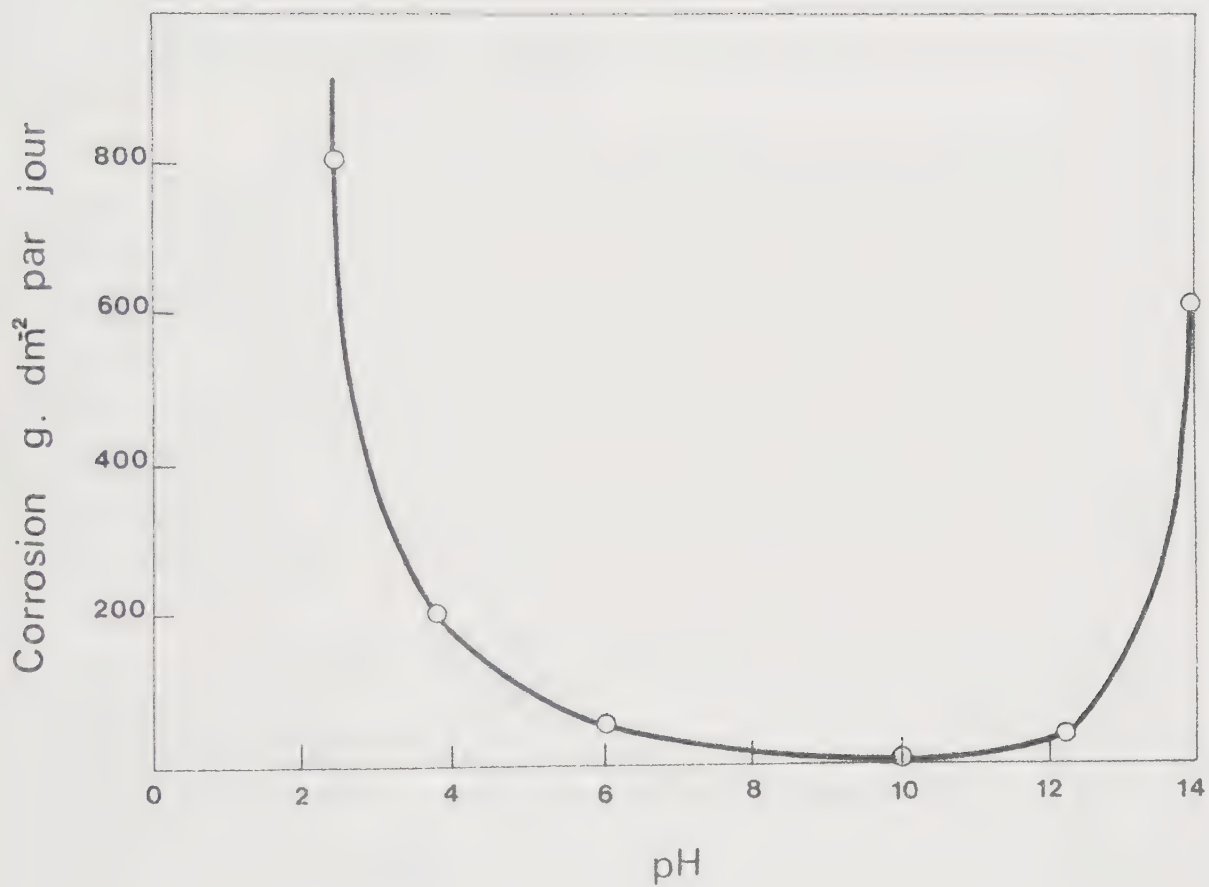


Fig. 2: INFLUENCE du pH sur la VITESSE de CORROSION du ZINC

II. - ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU ZINC EN VUE DU CHOIX DE L'ELECTROLYTE

1. - ETUDE DE LA MODIFICATION DU PH

L'étude de ROETHELI nous conduit à envisager l'utilisation d'un électrolyte dont le pH est compris entre 7 et 12. Le choix du tampon est assez limité si l'on veut que les produits d'oxydation du zinc soient constitués uniquement de ZnO ou Zn(OH)_2 . S'il n'en était pas ainsi, le sel insoluble qui se formerait au détriment de l'anion du tampon, conduirait à la consommation rapide de ce dernier. C'est pourquoi nous avons renoncé à utiliser le troisième tampon phosphate et le deuxième tampon carbonate.

Il faut renoncer également à utiliser le tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, proposé par PERTRIX⁽¹¹⁾. En effet, l'expérience montre que l'oxydation du zinc ne conduit pas, comme dans le cas de la pile Leclanché, au composé insoluble $\text{Zn(NH}_3)_2 \text{Cl}_2$, mais à la formation de $\text{Zn(NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ bien soluble. Il en résulte que le zinc ne se passive pas et que, par voie de conséquence, il ne se conserve pas.

DALARD⁽¹²⁾ a étudié le comportement anodique du zinc à pH 9,2 dans le tampon borate. Il a montré que :

- le zinc a une conservation remarquable à condition que celle-ci se fasse à l'abri de l'oxygène ;

- le problème de la rupture de passivité n'est pas insoluble.

DALARD conclut que le comportement du zinc dans le tampon borate additionné d'un dépassivant est suffisamment intéressant pour envisager une utilisation en pile. L'expérience a donné de médiocres résultats. Nous les attribuons à l'insuffisance du pouvoir tampon de l'électrolyte, résultat de la faible solubilité des borates.

Nous avons alors songé à utiliser des solides dont l'équilibre de dissociation correspond directement à l'effet tampon. Ce sont donc des oxydes ou hydroxydes :



Nous avons le choix entre⁽¹³⁾ :

Mn(OH) ₂	qui	donne	a	un	pH	de	7,5
Mg(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	8,5
Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	11,5
Ba(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	12,5

Nous avons tout de suite éliminé Mn(OH)₂ qui s'oxyde très rapidement au contact de l'air.

Pour choisir parmi les autres systèmes, nous avons appliqué les critères suivants :

1°) le produit d'oxydation anodique du zinc ne doit pas passiver l'électrode ;

2°) la polarisation du zinc dans ces milieux ne doit pas être trop importante ;

3°) la dépassivation du zinc doit rester aisée après un séjour prolongé dans l'électrolyte (à l'abri de l'air) : c'est le problème du démarrage des piles après conservation.

Deux séries d'études ont été faites :

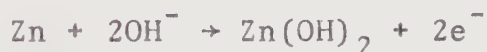
1.a) Courbe de polarisation du zinc à différents pH

Nous avons d'abord tracé les courbes de polarisation anodique du zinc dans l'électrolyte $M(ClO_4)_2$ à concentration de $1,5 \text{ mole.l}^{-1}$, M représentant Zn, Mg, Ca et Ba.

Nous avons utilisé une électrode de référence Hg/HgO fonctionnant suivant la réaction :

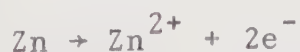


L'oxydation électrochimique du zinc se produit suivant la réaction globale :



L'électrode de référence ayant le même électrolyte que l'électrode de Zn, la différence de tension entre les systèmes Hg/HgO et Zn/Zn(OH)₂ doit être indépendante du pH. En fait, nous voyons sur la figure 3a que la polarisation de l'électrode de zinc croît avec le pH.

Les courbes de la figure 3b sont les mêmes que celle de la figure 3a, les tensions étant rapportées à une électrode de référence indépendante du pH, par exemple l'électrode normale à hydrogène. A faible densité de courant, les courbes sont pratiquement confondues. L'extrapolation à courant nul conduit à une tension de 0,76 V, qui correspond sensiblement à la tension thermodynamique de la réaction :



Ceci nous amène à penser, qu'en présence d'un anion dépassivant, quel que soit le pH au sein de l'électrolyte entre

b

3

Tension (V) vs. Hg-HgO

- * Zn^{2+} $Zn(OH)_2$ pH 5,5
- Mg^{2+} $Mg(OH)_2$ 8,5
- Ca^{2+} $Ca(OH)_2$ 11,5
- Ba^{2+} $Ba(OH)_2$ 12,5

REPASSIVATION

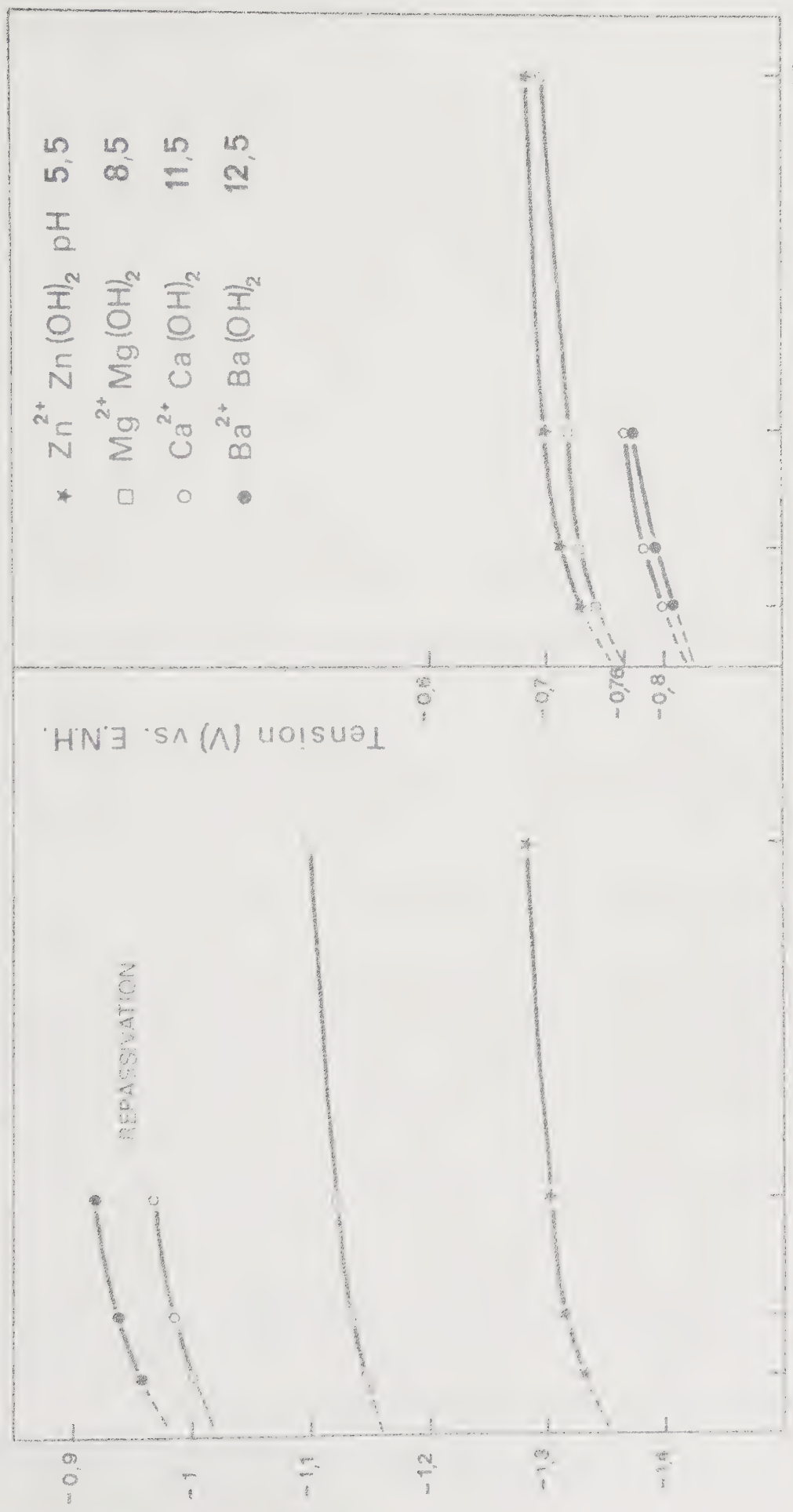


Fig. 3: COURBES de POLARISATION du ZINC à DIFFERENTS pH en PRESENCE de ClO_4^-

5,5 et 12,5, l'électrode de zinc se comporte comme une électrode de première espèce. Nous avons d'ailleurs mesuré un pH de 5,5 à la surface du zinc en cours de décharge dans deux piles dont les pH initiaux étaient respectivement 8,5 et 11,5. Nous avons ainsi constaté que l'hydroxyde de zinc ne se forme pas directement sur l'électrode, mais au sein de la solution, lors de la dissolution anodique du zinc. En effet, les ions Zn^{2+} formés lors de la réaction électrochimique, quittent la surface de l'électrode jusqu'à atteindre une zone de pH plus élevé où ils précipitent.

Dans le cas où le pH est très basique (11,5 et 12,5) et la densité de courant forte, la tension du zinc ne se stabilise pas : celui-ci se repassive. Nous pouvons expliquer ce phénomène en nous appuyant sur les conclusions de la remarque précédente. Lors de l'oxydation anodique du zinc, l'abaissement du pH interfacial est suivi de deux phénomènes concurrents :

- si le pH est supérieur à 9,2 l'abaissement du pH a tendance à repassiver le zinc, la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ passant par un minimum à $\text{pH} = 9,2$;

- la surface dépassivée augmente progressivement⁽¹²⁾.

Si la densité de courant est forte, la repassivation du zinc a lieu avant que l'augmentation de surface n'ait pu se produire : la tension croît. Au contraire, si la densité de courant est faible, l'accroissement de la surface active l'emporte.

1.b) Démarrage intensiostatique du zinc après conservation

Nous avons étudié le démarrage intensiostatique du zinc conservé à chaud dans les différents électrolytes.

La figure 4 montre que le pic de démarrage est plus faible et beaucoup moins long à pH 8,5 qu'à pH 11,5.

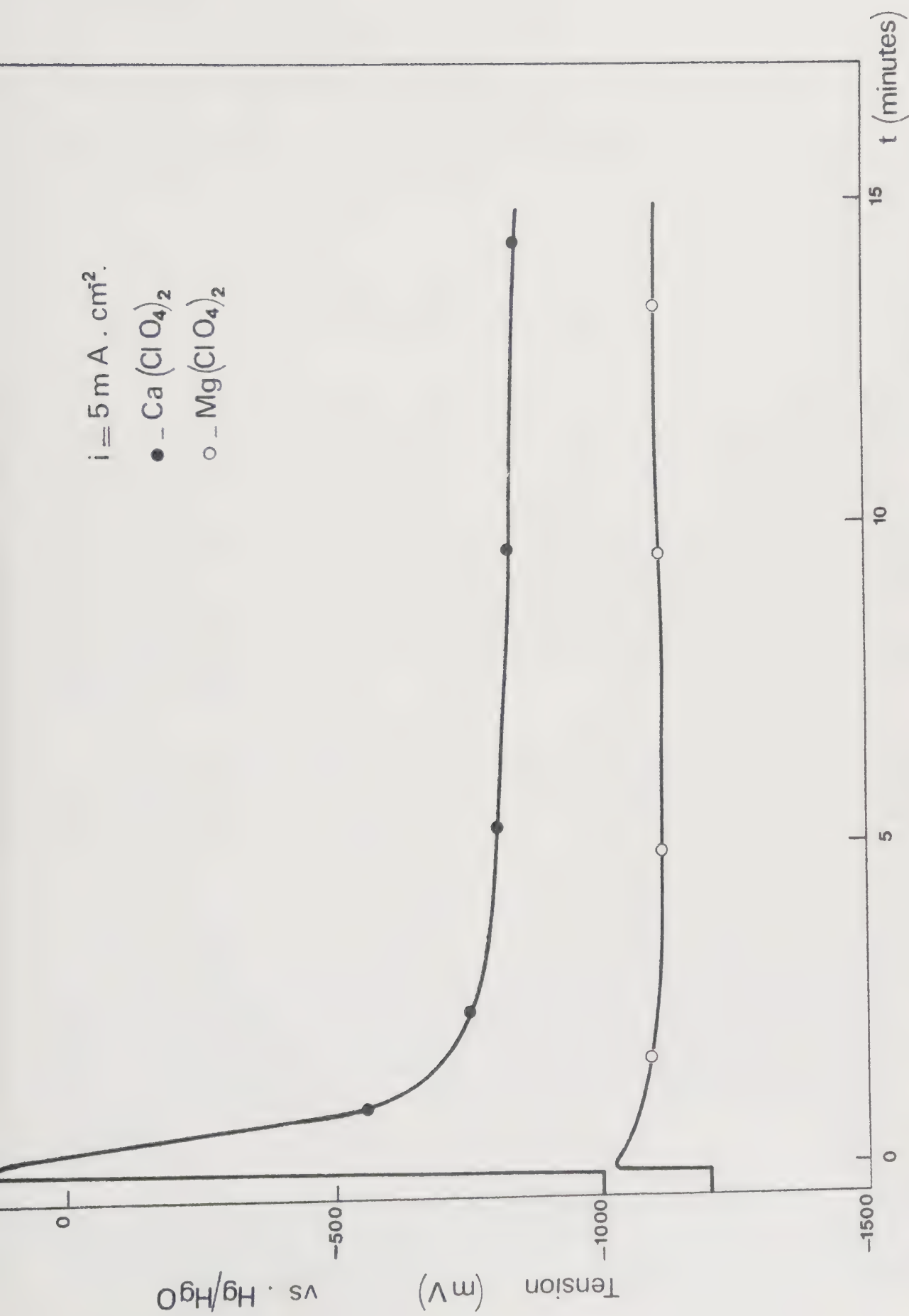


Fig.4: COURBES de DEMARRAGE INTENSIOSTATIQUE du ZINC après CONSERVATION.

Cette étude nous permet de conclure que nous avons intérêt à utiliser un pH compris entre 7,5 et 9,5. C'est pourquoi, nous avons choisi le magnésium comme cation qui assure un pH de 8,5 dans l'électrolyte.

2. - ETUDE DU CHOIX DE L'ANION DEPASSIVANT

DALARD⁽¹²⁾ dans son étude du zinc en milieu faiblement basique indique que la dépassivation n'a lieu que si l'anion dépassivant forme avec le zinc un sel soluble. Il conclut que seuls les ions Cl^- , ClO_4^- , Br^- , SO_4^{2-} ont de l'intérêt pour la réalisation d'un générateur électrochimique. Une étude en pile a restreint encore ce choix aux ions Cl^- et ClO_4^- . On peut noter que ces anions sont les deux seuls qui soient effectivement utilisés en pile : Cl^- dans la pile type Leclanché, ClO_4^- dans la pile au magnésium.

Pour orienter notre choix final entre ces deux anions, il nous faut comparer leur pouvoir dépassivant et leur influence sur la corrosion.

2.a) *Le pouvoir dépassivant*

Nous avons tracé les courbes de polarisation anodique du zinc (figure 5) dans des solutions de MgCl_2 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ à pH 8,5. La concentration en anion a été fixée à 3 ions-gr. 1^{-1} . Nous voyons que la tension du zinc est plus négative en présence de Cl^- qu'en présence de ClO_4^- . Il en est ainsi à toute concentration.

Nous avons pu constater d'autre part qu'après conservation 45 jours à 60°C à l'abri de l'air, la tension anodique se stabilisait plus rapidement avec les ions Cl^- . Les chlorures

Tension aux bornes (V) vs. Hg-HgO

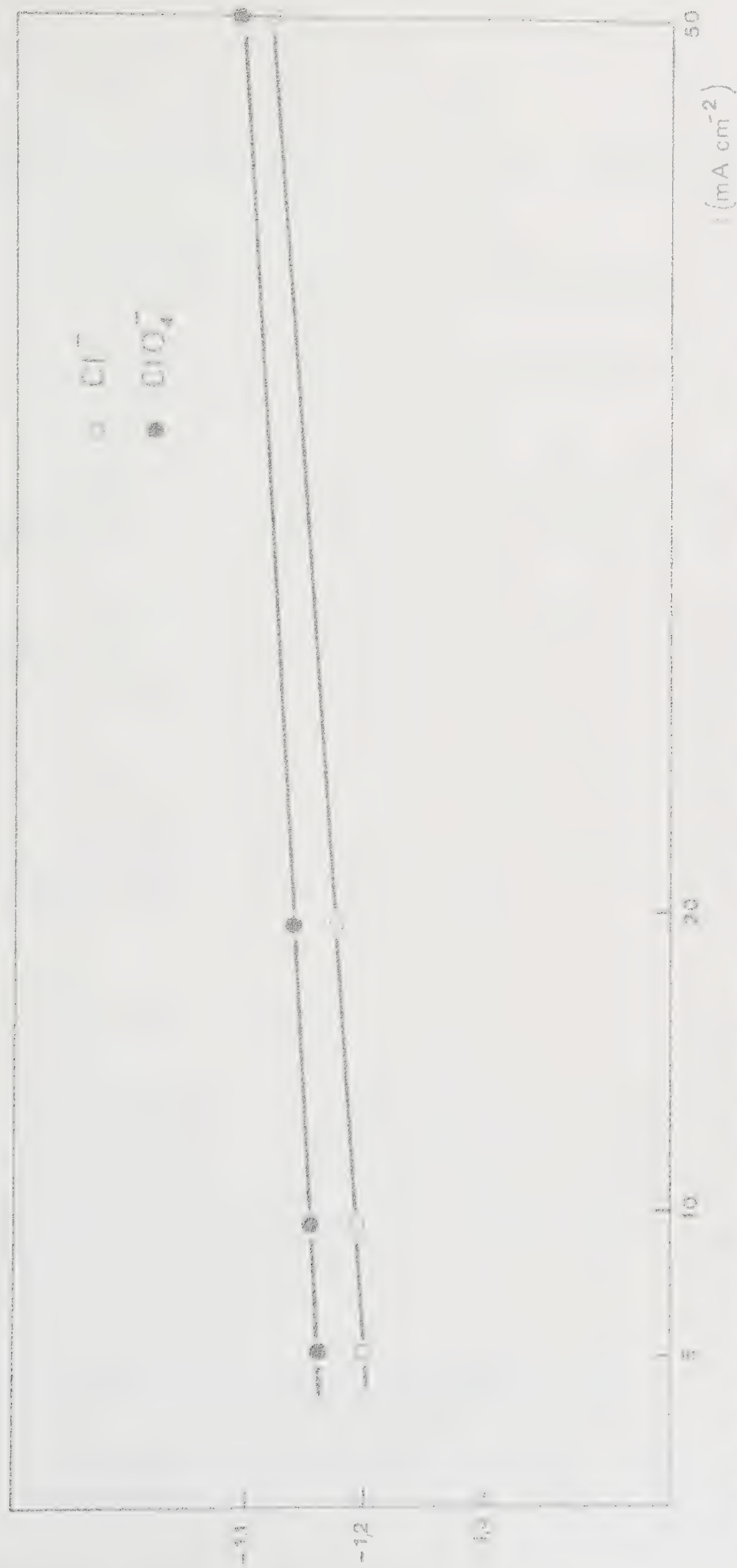


Fig. 5. COURBES de POLARISATION du ZINC en FONCTION de L'ANION DEPASSIVANT

sont donc de meilleurs dépassivants que les perchlorates.

2.b) Influence sur la corrosion du zinc

La vitesse et la forme de la corrosion ont été étudiées pour MgCl_2 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (voir annexe I 1.).

A pH 8,5 le volume d'hydrogène dégagé est très faible aussi bien dans l'électrolyte MgCl_2 que dans $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Dans les deux cas, ce volume est de $0,3 \text{ cm}^3$ au bout de 20 jours.

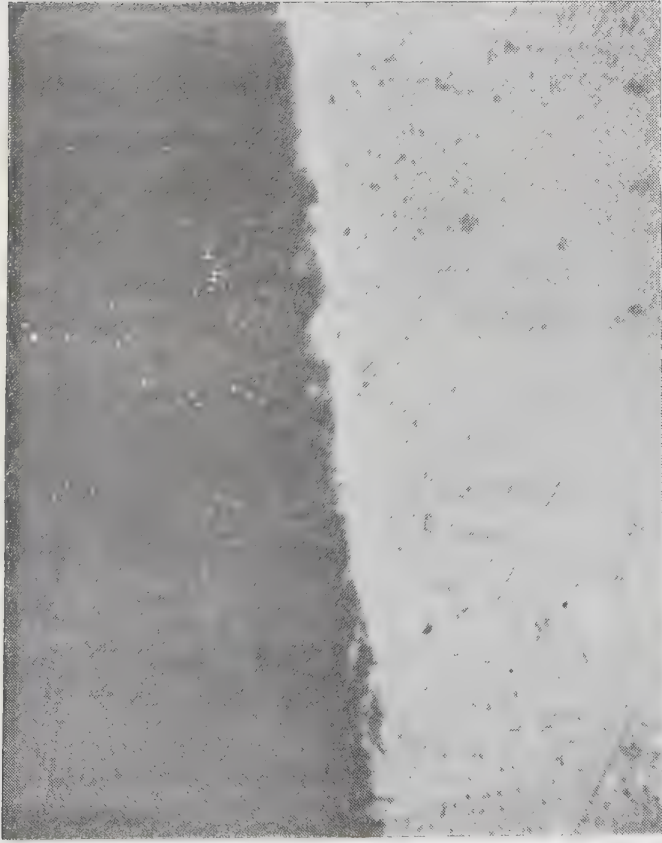
Les godets de zinc conservés à 60°C , puis rincés dans un mélange NH_4Cl 20 % à 80°C pour éliminer ZnO , ont été observés au microscope. On note une attaque du zinc beaucoup plus uniforme dans le cas des ions ClO_4^- que dans celui des ions Cl^- . En présence de ceux-ci, on observe des piqûres (figure 6). Ce résultat a été signalé par plusieurs auteurs^{12, 14, 15}). Le zinc dans une pile devant servir de réservoir étanche, on comprend alors combien peut être néfaste ce type de corrosion par piqûre.

2.c) En Conclusion

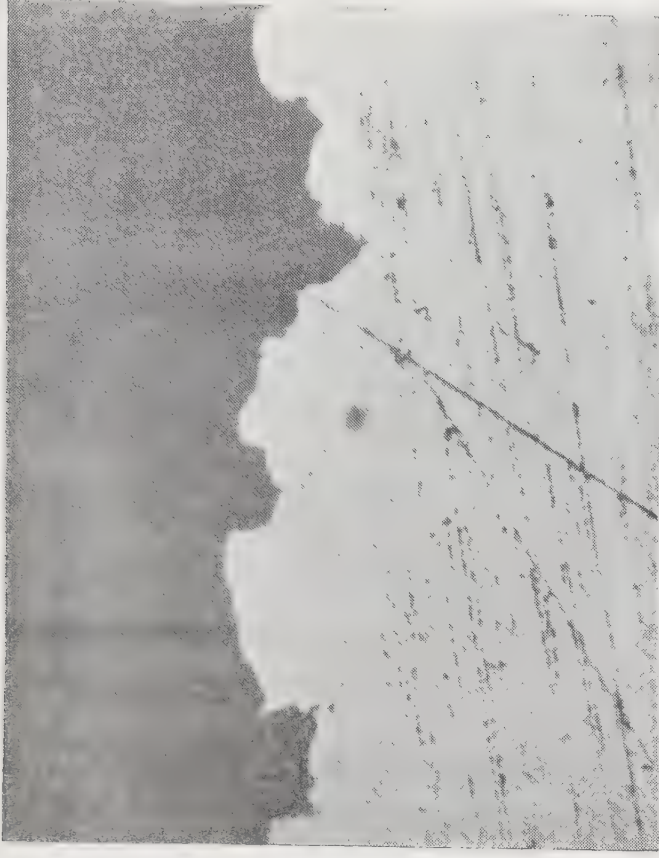
Nous pouvons dire qu'il n'y a pas d'avantage prépondérant à attendre de l'utilisation des ions Cl^- plutôt que des ions ClO_4^- . Si on accorde plus d'importance à la dépassivation, les ions Cl^- sont à préconiser. Si par contre, comme c'est notre cas, nous attachons plus d'importance à la conservation, nous utiliserons les ions ClO_4^- .

3. - ETUDE DE LA CONCENTRATION DE L'ELECTROLYTE

L'étude précédente nous a permis de fixer le sel de base de notre électrolyte : $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ou éventuellement MgCl_2 .



(a)



(b)

Fig.6 : CORROSION du ZINC a pH 8,5 .

(a) milieu $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

(b) .. Mg Cl_2 .

Il nous reste à déterminer la concentration optimale de ce sel. Nous nous sommes fondés pour cela sur les critères suivants :

1°) un bon démarrage d'une électrode de zinc préalablement conservée à 60°C pendant 45 jours ;

2°) une corrosion acceptable ;

3°) une conductivité proche du maximum possible avec cet électrolyte.

3.a) Etude du démarrage pour les électrolytes à base de perchlorate.

Nous avons utilisé pour cela le montage à charge constante qui est décrit dans l'annexe. Ce montage a l'avantage d'être le plus représentatif de la réalité. Les résultats sont rassemblés dans la figure 7. Ils montrent que pour obtenir une dépassivation correcte, la concentration en $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ doit être supérieure à 1 mole.l⁻¹.

3.b) Etude de la corrosion du zinc pour les électrolytes à base de perchlorate.

Les mesures ont été faites par la perte de poids d'un godet de taille R6, conservé 45 jours à 60°C, puis nettoyé dans NH_4Cl 20 % à 80°C pour éliminer ZnO formé. Le tableau suivant montre que la corrosion est peu influencée par la variation de concentration en ions ClO_4^- .

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\Delta m/m$
1 mole/l	0,47 %
1,5 -	0,59 %
2 -	0,59 %
Leclanché	6,5 %

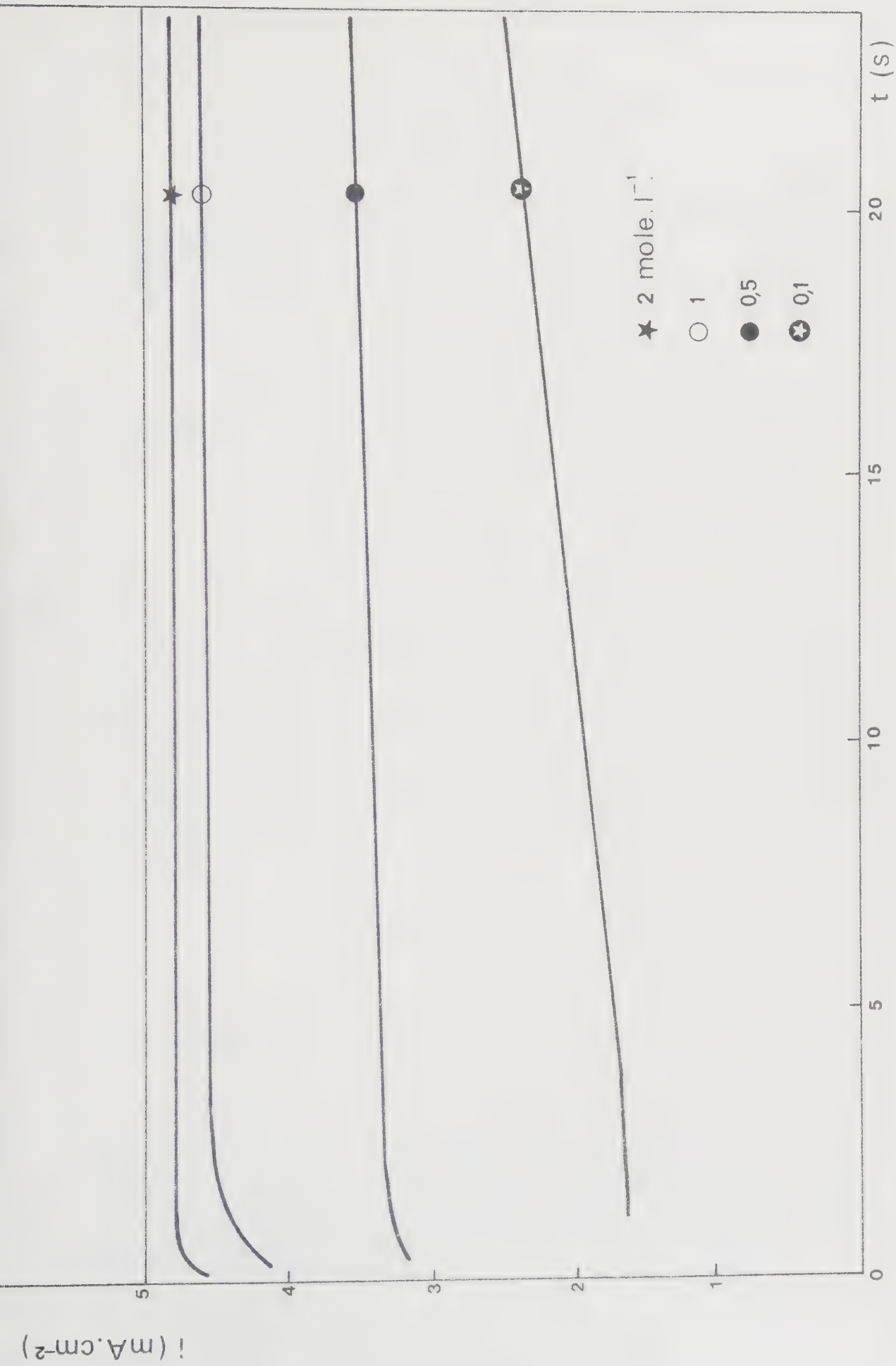


Fig. 7 : INFLUENCE de la CONCENTRATION en $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sur le DEMARRAGE du ZINC.

3.c) Etude de la conductivité pour les électrolytes à base de perchlorate.

Le critère précédent ne définissant pas de borne supérieure pour la concentration en ion ClO_4^- , c'est la conductivité de l'électrolyte qui nous fournira la concentration optimale de ce sel.

La courbe 8 montre que la zone du maximum de conductivité se situe entre 1,5 et 2,5 mole.l⁻¹ de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Nous choisirons 1,5 mole.l⁻¹ pour la réalisation en pile.

3.d) Electrolyte à base de chlorure.

Dès que la concentration en MgCl_2 est supérieure à 1 mole.l⁻¹, le démarrage est toujours correct. Nous fixerons donc la concentration en MgCl_2 en fonction des critères 2 et 3. Nous avons vérifié que, comme pour les ions ClO_4^- , le deuxième critère ne donne pas de borne supérieure à la concentration. Dans ce cas encore, la courbe de conductivité (figure 3) permet de préciser la fourchette de concentration, en vue de l'utilisation des ions Cl^- en pile :

$$1,5 < |\text{MgCl}_2| < 3 \text{ moles.l}^{-1}$$

4. - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de définir successivement le pH de l'électrolyte, la nature du dépassivant et sa concentration. Ainsi se trouve déterminée la composition de l'électrolyte que nous utiliserons en pile : $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ saturé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à une concentration de 1,5 mole.l⁻¹ (16).

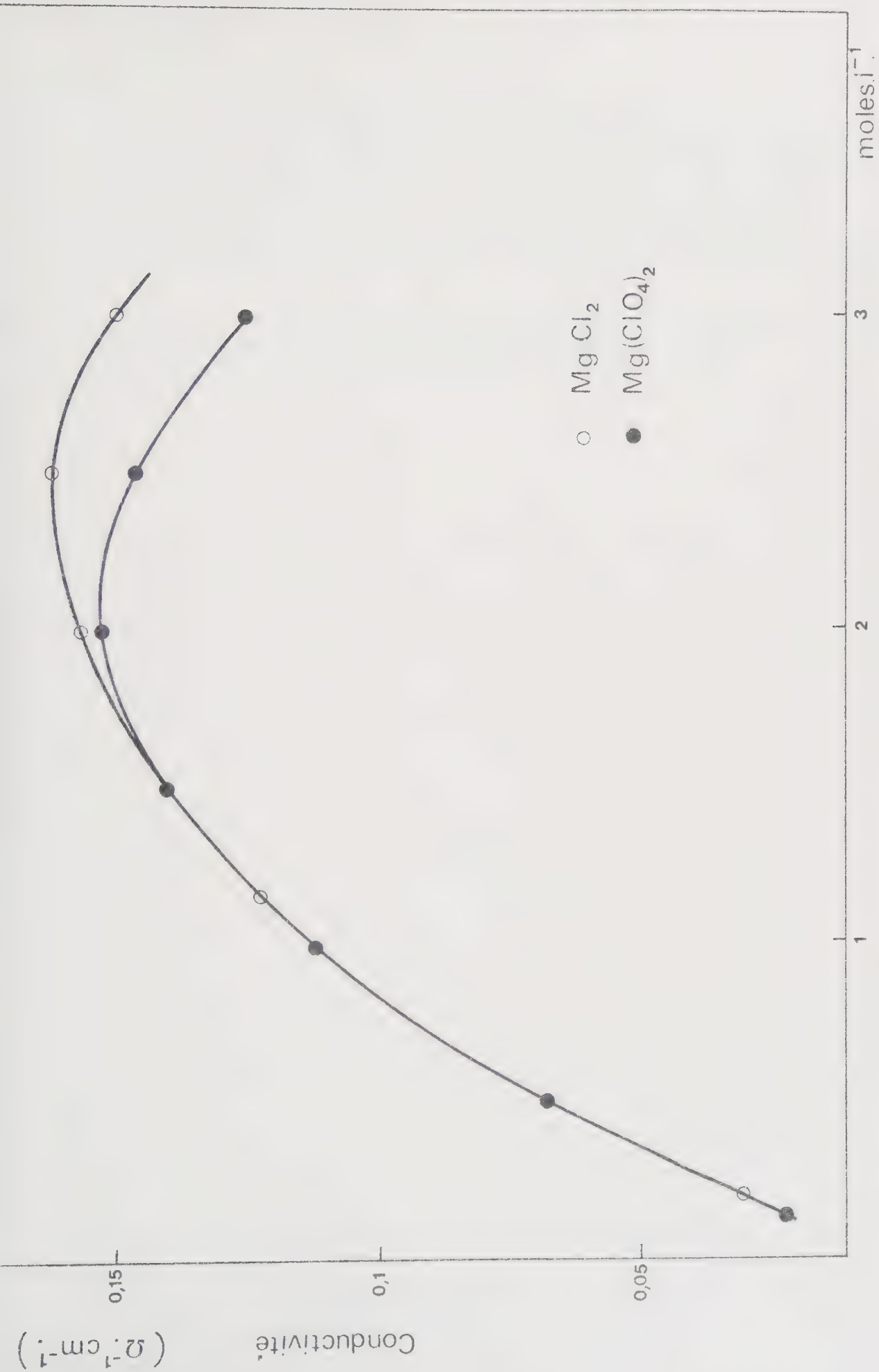


Fig. 8 : COURBES de CONDUCTIVITE de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et de MgCl_2 à pH: 8,5

La corrosion du zinc y est très faible comme le montre la figure 9, sur laquelle nous avons représenté simultanément les vitesses de corrosion à 60°C dans notre électrolyte et dans l'électrolyte de la pile Leclanché (zinc non amalgamé ; l'amalgamation est défavorable dans l'électrolyte Leclanché à 60°C⁽¹⁷⁾).

Il nous reste alors à vérifier que dans cet électrolyte le dioxyde de manganèse se décharge correctement.

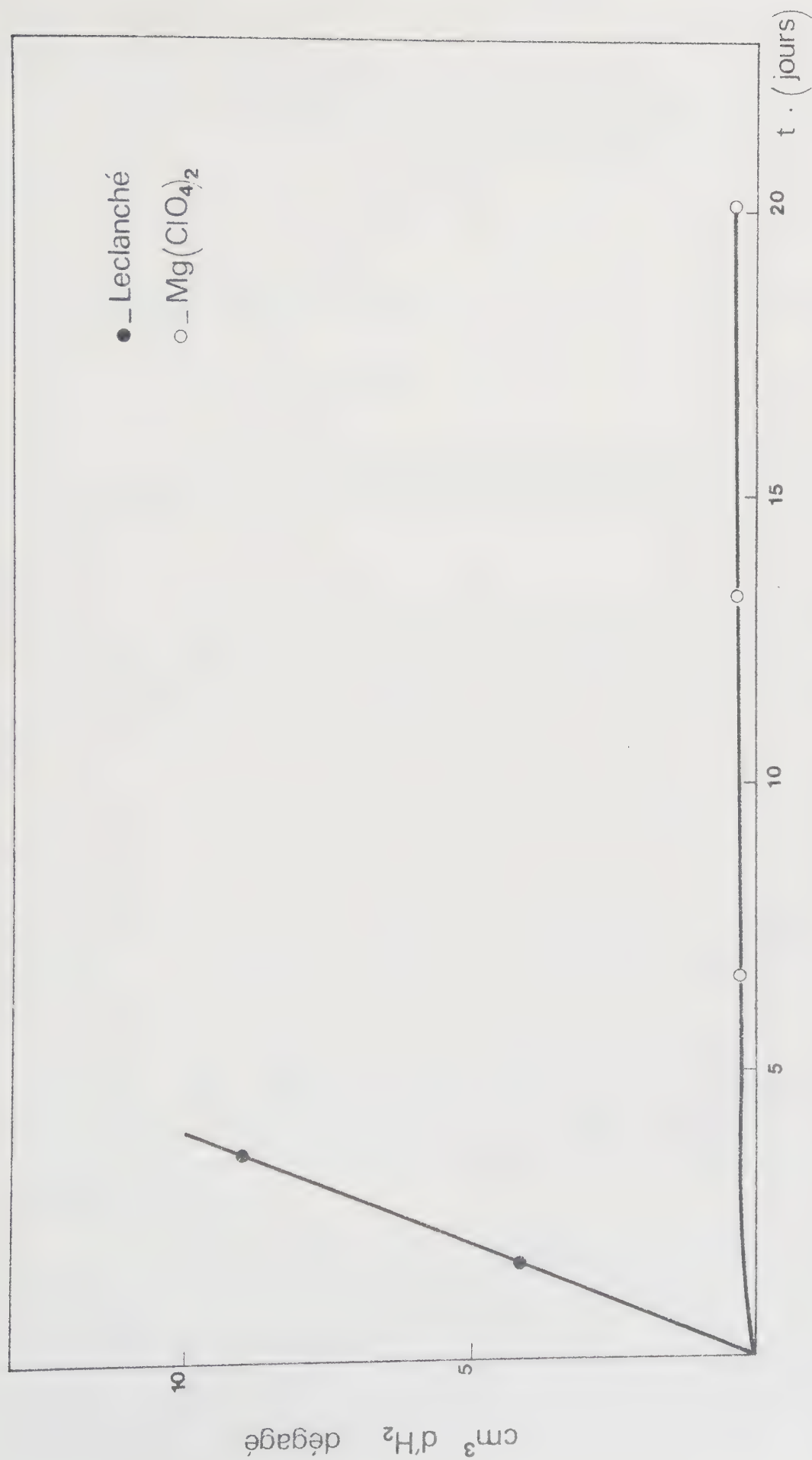


Fig.9: CORROSION COMPAREE du ZINC à 60°C
dans L'ELECTROLYTE LECLANCHE et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

III. - ETUDE DU FONCTIONNEMENT DU DIOXYDE DE MANGANESE EN MILIEU FAIBLEMENT BASIQUE

1. - ETUDE EN COUCHE MINCE

1.a) Résultats.

Nous avons étudié la réduction cathodique du dioxyde de manganèse dans les électrolytes de pH compris entre 5 et 12,5.

Pour cela, nous avons préparé des couches minces de MnO_2 par dépôt électrolytique sur barreau de graphite dans un électrolyte contenant MnSO_4 et H_2SO_4 ⁽¹⁸⁾ à une densité de courant de $2\text{mA}/\text{cm}^2$ et une température de 80°C .

Nous avons ensuite déchargé ces barreaux à une densité de courant constante de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les électrolytes suivants :

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	+	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	(pH = 5)		$\text{Mg}(\text{ClO}_4)$	+	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(pH = 8,5)
H_3BO_3	+	NaClO_4	(pH = 5)		$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	(pH = 11,5)
H_3BO_3	+	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	(pH = 5)		$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	+	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	(pH = 12,5)

Les figures 10 et 11 montrent les courbes de décharge obtenues. Ces courbes ont été tracées en utilisant une électrode de référence Hg/HgO plongée dans le même électrolyte que l'électrode étudiée. L'examen des figures 10 et 11 nous suggère les remarques suivantes :

- à courant nul, le système $\text{Mn(III)}/\text{Mn(IV)}$ suit relativement bien la loi de NERNST ⁽¹⁹⁾. La dispersion des résultats à courant nul peut s'expliquer par le fait que si la préparation des électrodes conduit à une bonne reproductibilité quant à la capacité, il n'est pas tout à fait de même quant à la tension à l'abandon ;

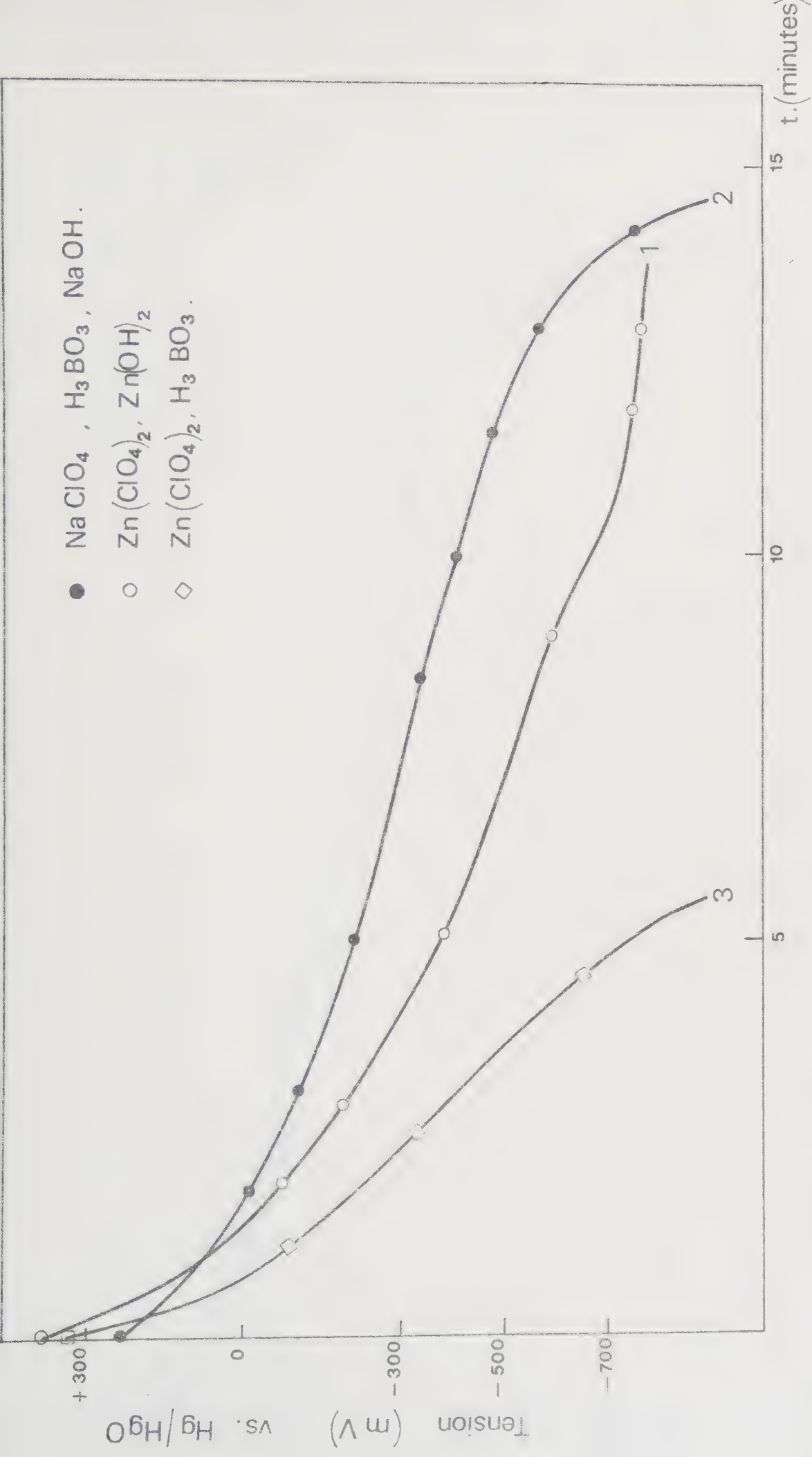


Fig.10 COURBES de DECHARGE de MnO_2 à $\text{pH}=5$.

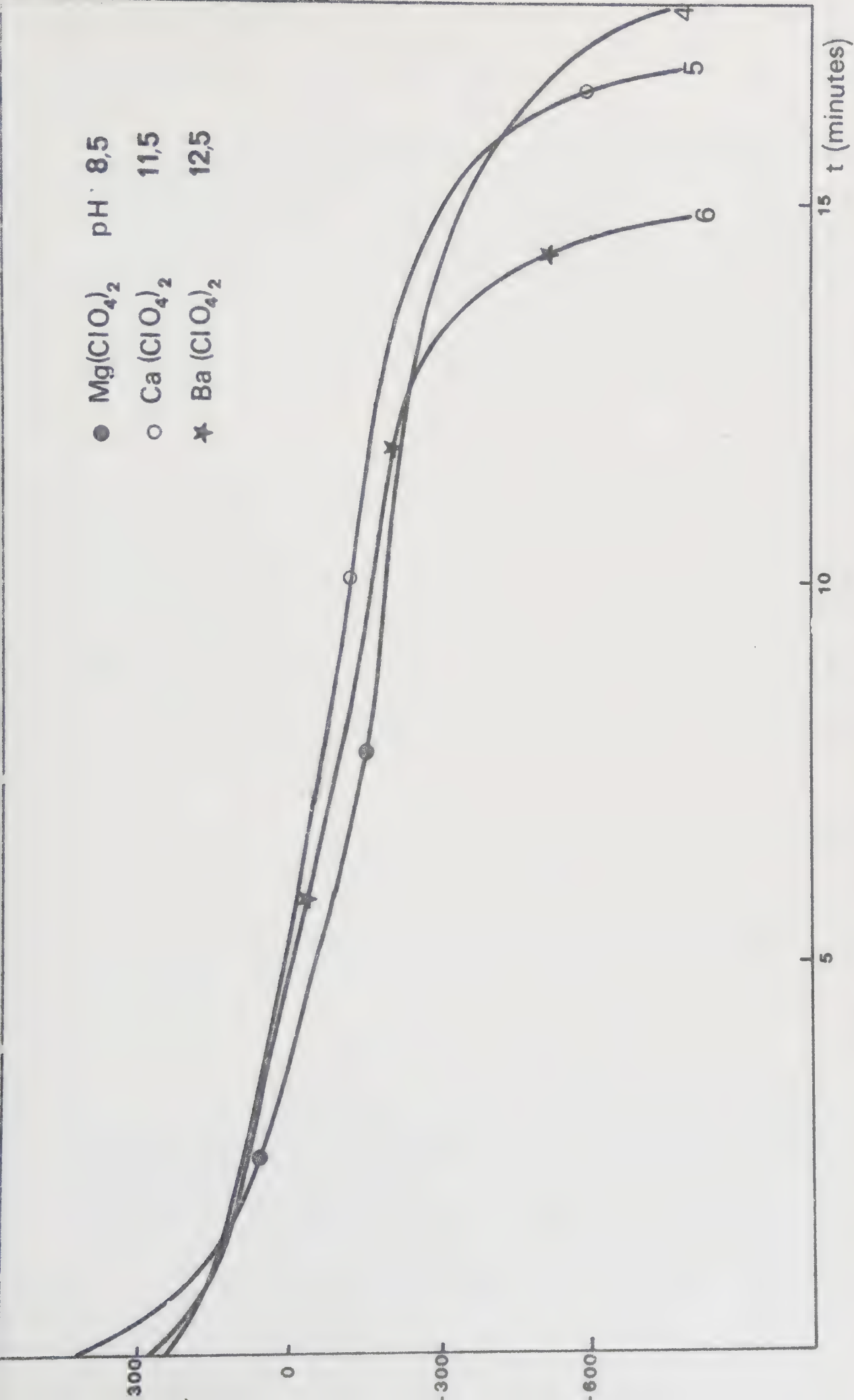


Fig. 11: DECHARGES de MnO_2 dans des ELECTROLYTES FAIBLEMENT BASIQUES.



- si la polarisation du dioxyde de manganèse était indépendante de la nature de l'électrolyte, les courbes 1 à 6 seraient confondues. Il en est bien ainsi pour les courbes 4, 5 et 6. Par contre, la présence d'ions Zn^{2+} dans l'électrolyte conduit à une courbe de décharge ne présentant pas de palier. La comparaison des courbes 2 et 3 montre que les ions Zn^{2+} sont néfastes à la décharge du dioxyde de manganèse. Notons que la présence d'un palier de décharge est un critère important pour les piles.

Il faut toutefois noter que, dans une pile, la dissolution anodique du zinc introduit des ions Zn^{2+} dans l'électrolyte. L'électrolyte d'une pile R6 qui a débité 1 A.h contient environ 5 moles.l^{-1} d'ions Zn^{2+} . Ces ions Zn^{2+} migreront vers la masse positive si la solution est tamponnée à un pH inférieur à 6. Si par contre la solution est tamponnée dans la zone du minimum de solubilité de Zn(OH)_2 , les cations Zn^{2+} précipiteront dans la zone anodique, et ne pourront donc pas jouer leur rôle néfaste dans la décharge de l'électrode positive.

1.b) Analyse des mécanismes proposés pour la décharge du dioxyde de manganèse.

Il est connu que la réaction électrochimique de réduction de MnO_2 est, quel que soit le pH⁽²⁰⁾ :



C'est la formation de l'oxyde MnOOH qui provoque la polarisation de MnO_2 . Ce dernier ne se chargera donc convenablement que dans la mesure où un autre processus éliminera l'oxyde MnOOH superficiel.

- si le pH est acide la réaction de dismutation :



explique que globalement le dioxyde se décharge jusqu'à Mn^{2+} et que la polarisation cathodique soit faible ;

- si le pH est neutre ou alcalin, cette réaction de dismutation ne peut avoir lieu. On envisage^(21, 22, 23) alors un processus par diffusion des protons et des électrons en phase solide. Ce processus est l'étape limitante de la décharge du dioxyde. Les ions Zn^{2+} seraient néfastes à ce processus de diffusion du proton par suite de la formation de ZnO , Mn_2O_3 ^(24, 25, 26).

BRENET⁽²⁷⁾ montre l'existence de groupements (OH^-) superficiels pour toutes les formes actives de MnO_2 . Cette existence entraîne la présence de Mn^{3+} , à l'intérieur du réseau, qui augmente la vitesse de diffusion du proton dans la phase solide. BRENET se demande si la présence de cations de charge inférieure à 4 tels que Mg^{2+} , joue un rôle favorable dans le processus de diffusion du proton. Par ailleurs, le brevet de BECKER et UHLIG⁽²⁸⁾ indique que la présence de Mg^{2+} dans MnO_2 rendait la caractéristique de décharge du MnO_2 plus plate dans l'électrolyte Leclanché.

2. - ETUDE EN COUCHE EPAISSE

Afin d'obtenir une représentation plus exacte des conditions d'utilisation en pile, nous avons étudié le fonctionnement de MnO_2 en couche épaisse.

2.a) Réalisation

Nous avons réalisé une cellule (figure 12) constituée de deux supports. L'un contient la pastille de masse positive, l'autre maintient un écartement de 2 mm entre cette pastille et une contre-électrode de zinc. La quantité d'électrolyte est limitée à 2 cm³.

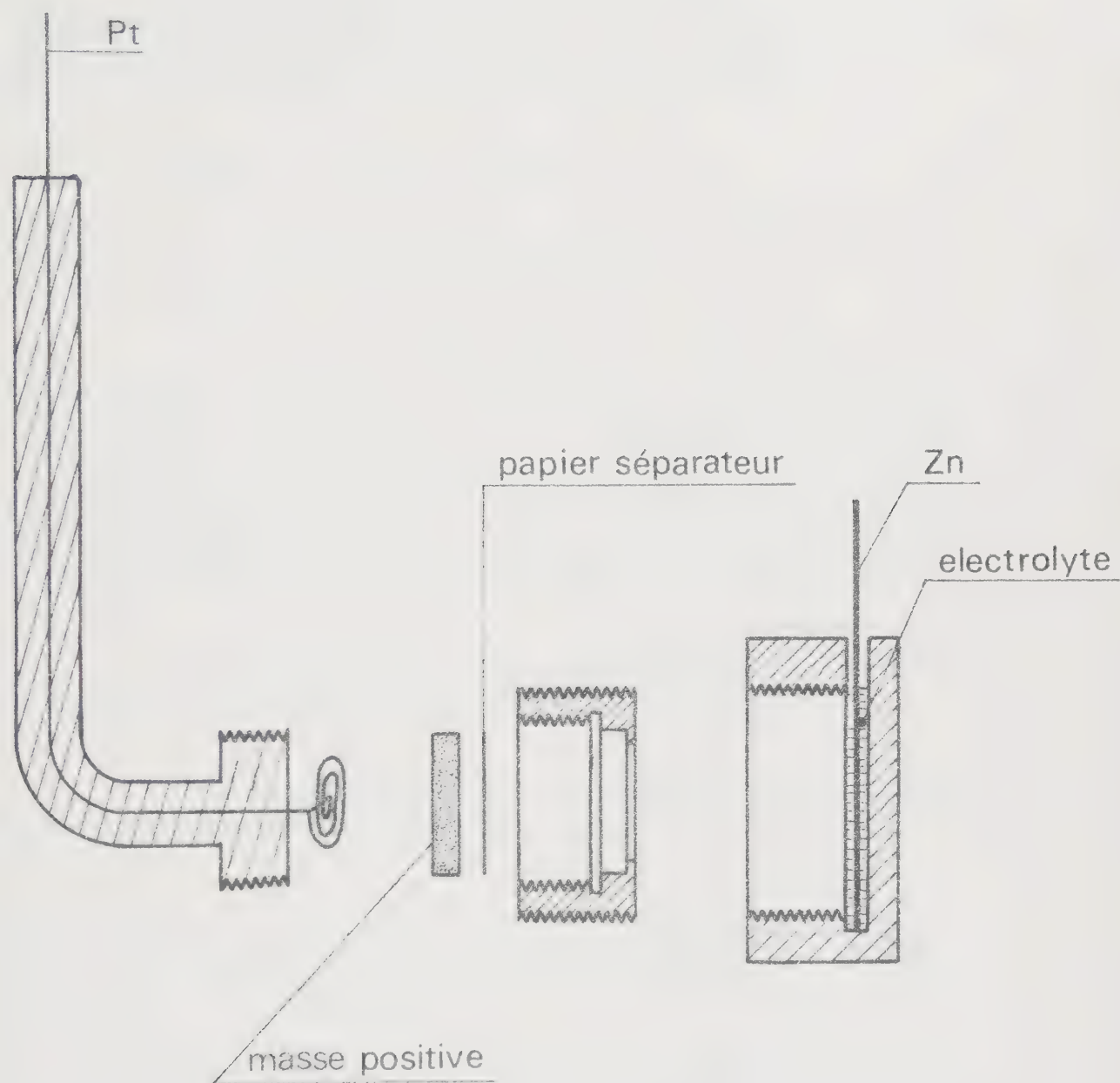


Fig.12 : Schéma de la cellule utilisée pour l'étude du MnO_2 en couche épaisse .

La pastille est préparée par mise en forme de 3 g d'une masse constituée de 50 g de MnO_2 , 6 g de suie, 25 cm³ d'un électrolyte contenant $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1,5 mole.l⁻¹ (pH 8,5).

Nous remarquerons que :

1°) la constitution de la masse sèche est sensiblement la même que celle des piles Leclanché ;

2°) la suie a deux fonctions : d'une part elle assure la conduction du courant, d'autre part elle absorbe l'électrolyte. Son grand état de division fait qu'elle occupe environ la majeure partie du volume de la masse positive. Ainsi, chaque grain de MnO_2 est entouré de suie qui lui assure à la fois le contact avec le conducteur de courant et l'électrolyte ;

3°) la quantité d'électrolyte ajouté à la masse est telle que l'on obtienne une consistance granuleuse ;

4°) la masse est mise en forme sans être pressée pour qu'elle conserve tout son électrolyte.

2.b) Problème de l'échange ionique du dioxyde de manganèse.

La pastille de masse positive préparée comme il est indiqué ci-dessus est placée dans la cellule électrochimique contenant l'électrolyte. Après trois jours de repos, nous notons que l'électrolyte devient acide. Pour étudier la capacité d'échange du dioxyde, nous avons modifié la composition de la pastille de masse positive en lui incorporant des quantités croissantes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le tableau ci-dessous indique le pH final obtenu pour les deux variétés actives de MnO_2 respectivement préparées électrolytiquement et chimiquement.

Mg(OH) ₂ en g dans 50g de MnO ₂	0	0,5	1	2	4
MnO ₂ chimique pH =	3,5	5,5	7	8	8,5
MnO ₂ électrochi- mique pH =	3	5,5	7	7,5	8,5

Ce phénomène d'abaissement du pH est dû au fait que par suite de sa préparation, le dioxyde de manganèse se trouve sous forme acide ; il échange donc tout ou partie de ses H^+ contre des ions Mg^{2+} ; ainsi le pH de l'électrolyte baisse. Toutes les variétés de dioxyde de manganèse ont d'ailleurs des propriétés échangeuses d'ions, mais elles sont d'autant plus accentuées que le MnO_2 est électrochimiquement actif.

Nous avons vérifié qu'il s'agit bien du caractère échangeur d'ions de la manière suivante : du dioxyde de manganèse est traité par du $Mg(ClO_4)_2$ sursaturé en $Mg(OH)_2$. Il est ensuite lavé et filtré puis mis en présence d'une solution de $Al(ClO_4)_3$. Nous constatons ensuite par analyse que l'électrolyte ne contient plus de traces d'ions Al^{3+} . Il présente, par contre, une teneur importante en ions Mg^{2+} , alors qu'on ne détecte pas ces ions dans la dernière eau de lavage, même lorsqu'elle est légèrement acide. Les ions trivalents Al^{3+} ont donc déplacé les ions divalents Mg^{2+} contenus dans le dioxyde de manganèse.

Ce phénomène d'échange nous a contraint à modifier la constitution de la masse en ajoutant 2g de $Mg(OH)_2$ à 50 g de MnO_2 . Cette valeur a été calculée à partir des résultats du tableau précédent. Cette masse sera celle que nous utiliserons dans la suite de notre étude. Ajouter une quantité supérieure de $Mg(OH)_2$ serait inutile car elle précipite naturellement dans la masse positive au cours de la décharge.

2.c) Fonctionnement en décharge

Des essais de décharge sur des résistances fixes ont été réalisés en utilisant la petite cellule décrite précédemment. Les figures 13, 14 et 15 montrent les courbes de décharge obtenues sur des résistances de 53, 80, 160 Ω *.

Les courbes de décharge sont plates. Ainsi, en couche épaisse et avec une quantité d'électrolyte presque aussi limitée qu'en pile, nous conservons la même forme de courbe qu'en couche mince.

Nous avons calculé dans les trois cas, le rendement faradique du dioxyde de manganèse.

- La densité de l'électrolyte a été préalablement mesurée : $d = 1,24$.

- La pureté du MnO_2 fourni par la S.A.F.T. est de 92,8 %.

Dans 3g de pastille, il y a donc 1,55g de dioxyde de manganèse. Nous n'avons pas tenu compte de l'écart de stoechiométrie de MnO_2 et nous avons considéré que MnO_2 ne gagne qu'un électron au cours de sa décharge.

* Les résistances de 53, 80, 160 Ω que nous avons choisies pour des pastilles de 3 g, correspondent à des résistances de 20, 30 et 60 Ω pour une pile commerciale de taille R6 qui contient environ 8g de masse. On a alors la même quantité d'électricité par gramme de MnO_2 .

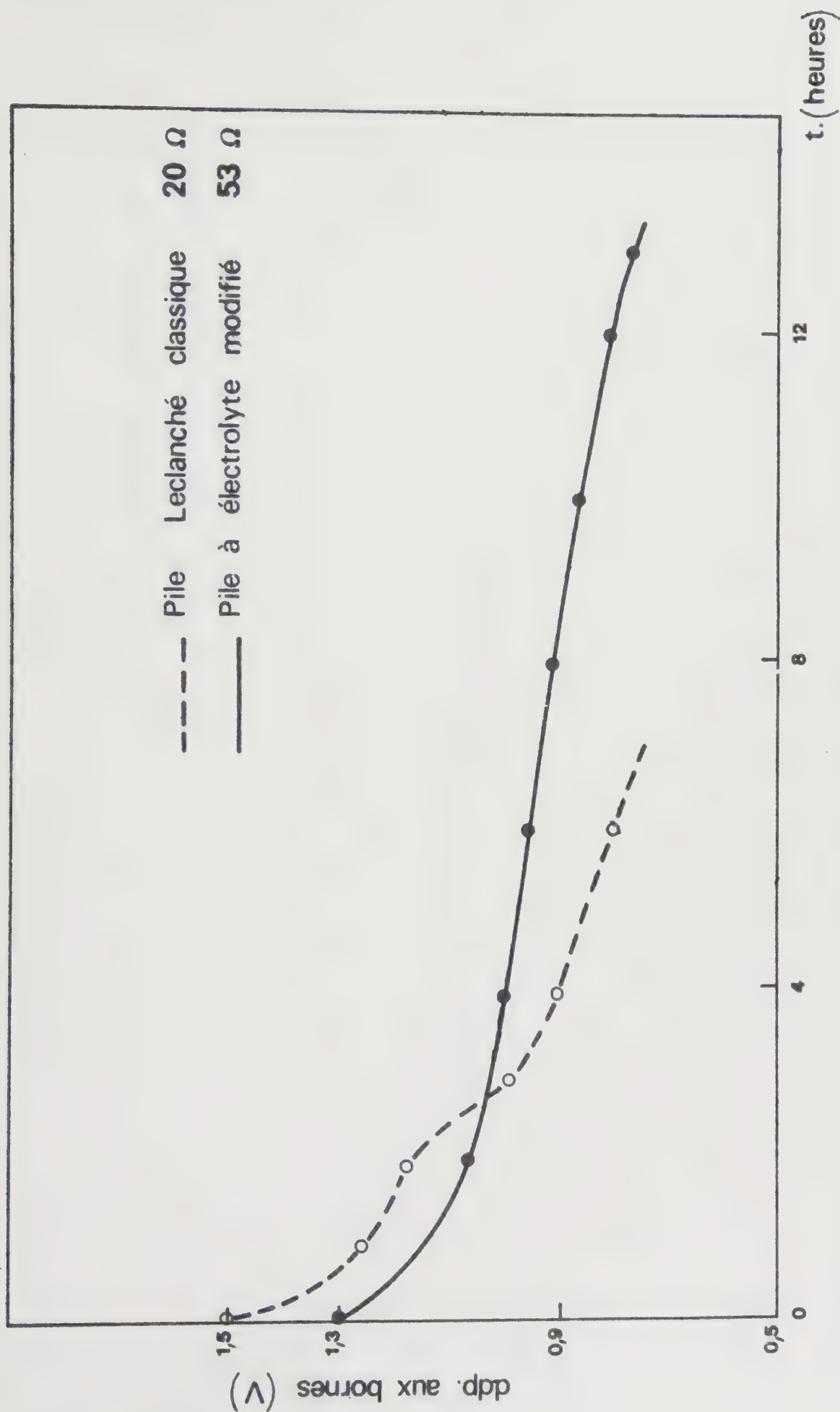


Fig.13: DECHARGE du MnO_2 en COUCHE EPAISSE sur $53\ \Omega$.

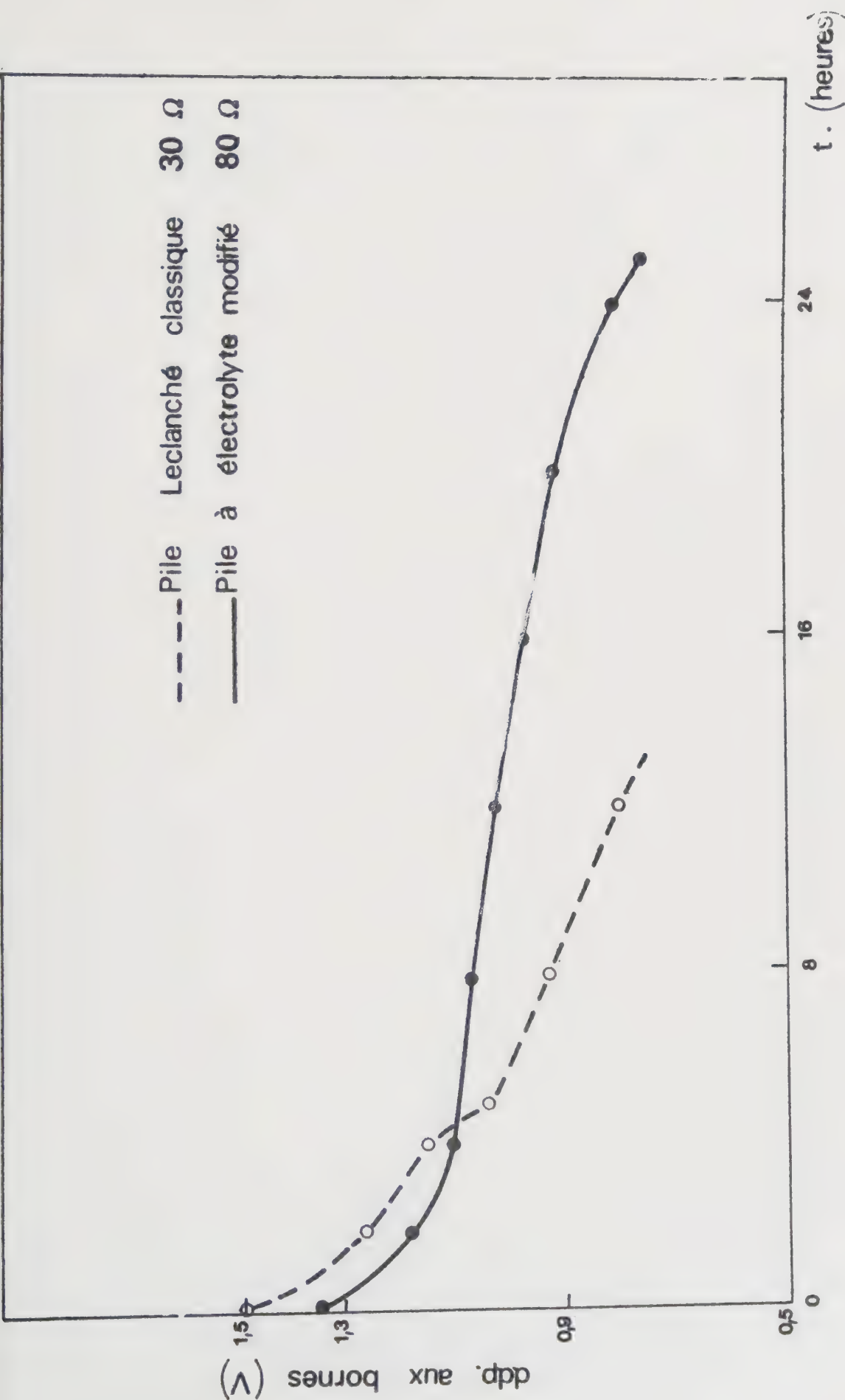


Fig.14: DECHARGE du MnO_2 en COUCHE EPAISSE sur 80 Ω .

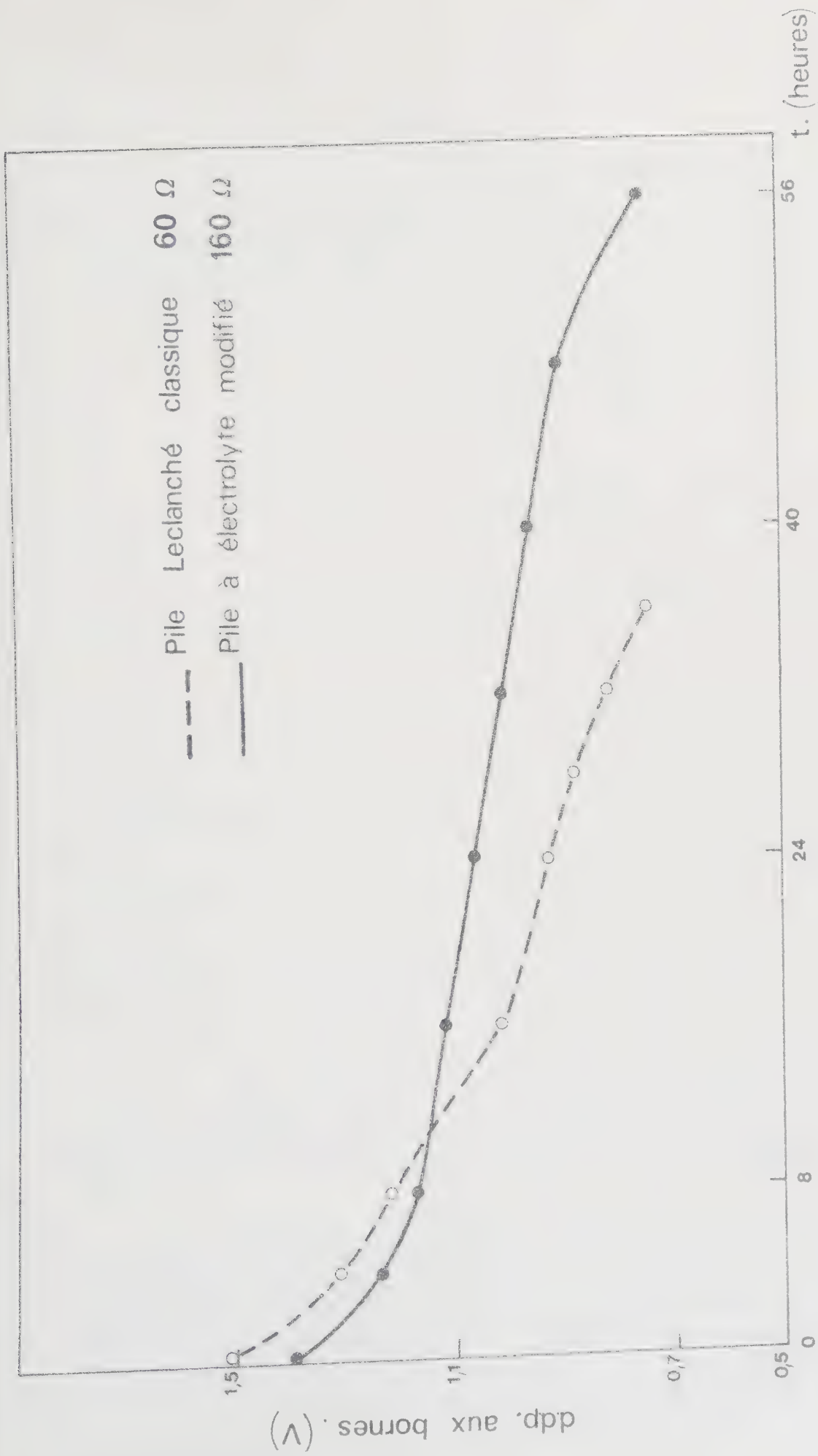


Fig.15: DECHARGE du MnO_2 en COUCHE EPAISSE sur $160\ \Omega$.

Dans ces conditions :

- la quantité d'électricité effectivement débitée a été calculée en arrêtant la décharge à 0,75 V qui est la d.d.p. de coupure généralement admise pour ces décharges continues ;

- la capacité théorique est de 1730 A.s ou 480 mA.h ;

le rendement est alors :

$$\rho = \frac{V_{\text{moyen}}}{R} \times 10^3 \times \frac{t_{\text{heure}}}{480} \times 100$$

Le tableau suivant donne les valeurs des rendements obtenus pour les résistances :

Résistance pour 3 g	53	80	160
Rendement dans $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	50 %	64 %	76 %
Résistance pour 8 g	20	30	60
Rendement dans NH_4Cl ZnCl_2	29 %	35 %	58 %

Nous notons que les rendements obtenus dans l'électrolyte $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sont meilleurs que ceux de la pile Leclanché et l'écart est d'autant plus important que le régime est fort.

Cette remarque est très importante car elle concerne le deuxième point faible de la pile Leclanché et il semble que le bon fonctionnement du dioxyde de manganèse en milieu tamponné à un pH faiblement basique, puisse apporter une solution à l'utilisation des piles aux régimes continus forts.

En conclusion, les résultats encourageants, tant sur le plan de la conservation et du fonctionnement du zinc que sur le plan de la décharge du dioxyde de manganèse dans les électrolytes faiblement basiques comme $\text{Mg}(\text{ClO}_4)$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nous ont amené à envisager la fabrication de prototypes de piles avec des constituants commerciaux.

IV. - E S S A I S E N P I L E

Le but des essais en pile est de pouvoir faire une comparaison avec ce qui existe sur le marché.

Les problèmes posés par le passage des manipulations en électrode séparée à la réalisation en pile sont nombreux.

1°) La réalisation d'une pile de format commercial met en oeuvre des techniques que cent ans d'expériences sur la pile Leclanché ont réussi à affiner et que nous sommes loin de posséder.

2°) La quantité d'électrolyte à l'intérieur de la pile est très faible (risque de dessèchement).

3°) Les électrodes de zinc et de dioxyde de manganèse ne sont séparées que par un papier "séparateur" et l'on peut se demander si le manque d'espace entre le zinc et le papier ne va pas perturber le fonctionnement de l'électrode de zinc par l'accumulation des espèces solides produites par l'oxydation anodique du zinc.

1. - ETUDE DE LA REALISATION D'UNE PILE

1.a) Construction de la pile

Nous avons choisi le format commercial R6. Les constituants de la pile (godets, crayons, rondelles, dioxyde de manganèse électrolytique, suie) nous ont été fournis par les fabricants.

La masse est préparée à partir d'un mélange sec contenant :

86 % de MnO_2
 10 % de suie
 4 % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Nous mélangeons 43 cm^3 d'une solution de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1,5 M à pH 8,5 avec 100 g de mélange sec et nous obtenons ainsi ce que l'on appelle la masse cathodique, que nous laissons reposer huit jours. On place 8g de masse dans un moule cylindrique de diamètre intérieur 11,5 mm ; on comprime légèrement jusqu'à obtenir un aggloméré cylindrique de 35 à 38 mm de hauteur que l'on entoure du papier séparateur.

Dans le fond d'un godet de pile on place une rondelle en carton. On verse ensuite dans le godet, 1 cm^3 environ d'électrolyte et on y introduit l'ensemble aggloméré-séparateur. Le séparateur s'imbibe d'électrolyte par capillarité au cours de l'opération. Nous enfonceons ensuite un crayon de graphite non poreux de 4 mm de diamètre. Il en résulte une légère augmentation de pression dans la masse qui suffit pour assurer des contacts satisfaisants. La pile est alors fermée par une rondelle puis par une résine (figure 16), et nous attendons huit à dix jours avant de l'utiliser.

1.b) Problèmes concernant le papier séparateur.

Nous avons recherché un papier séparateur qui possède les qualités suivantes :

1°) Etre inattaquable dans les électrolytes faiblement basiques et cela pour des températures allant de -40 à $+80^\circ\text{C}$.

2°) Présenter un pouvoir absorbant important pour emmagasiner la plus grande quantité possible d'électrolyte.

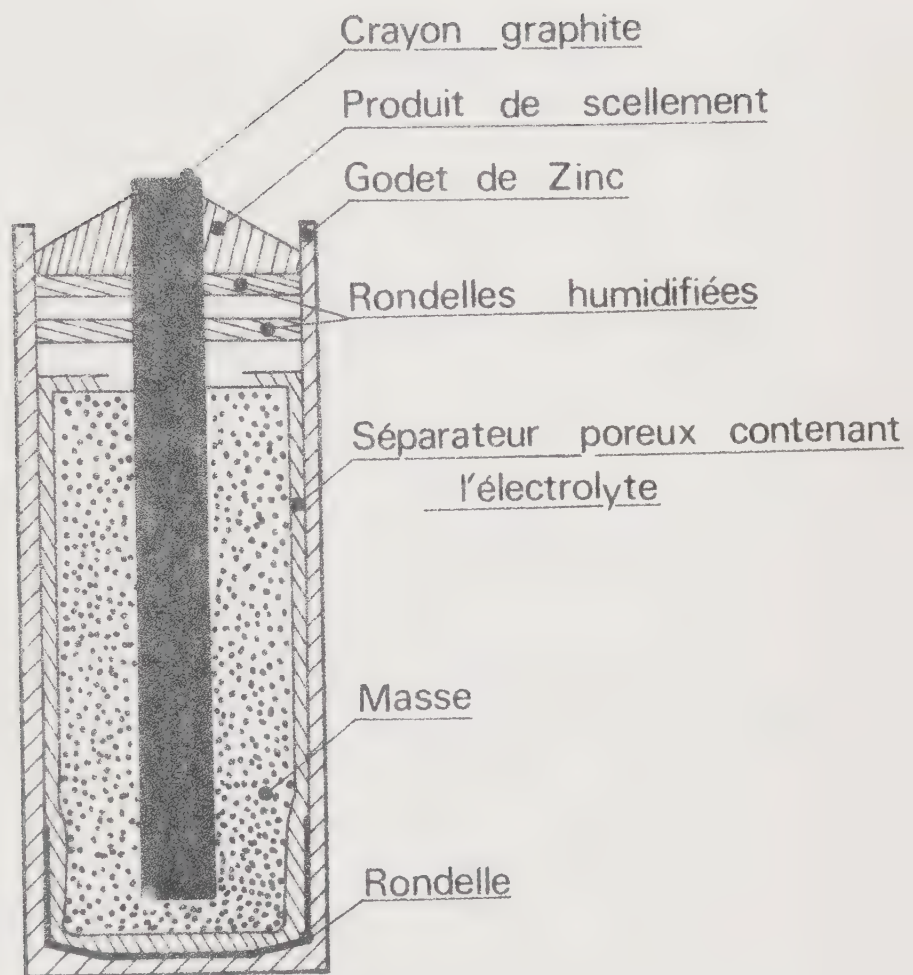


Fig. 16 COUPE de la PILE EXPERIMENTALE .

3°) Présenter de bonnes qualités mécaniques : élasticité, souplesse.

4°) Avoir une porosité très étudiée car il est souhaitable que la précipitation de Zn(OH)_2 se fasse en partie dans le papier.

5°) Ne pas être trop épais.

Nous avons choisi comme papier séparateur un nylon non tissé fourni par l'Ecole de Papeterie. Il présente les qualités suivantes :

- il conserve ses propriétés six mois à 60°C et deux mois à -20°C dans l'électrolyte $\text{Mg(ClO}_4)_2 + \text{Mg(OH)}_2$;

- son grammage est de 150 g.m^{-2} , son épaisseur de 0,3 mm et son pouvoir absorbant vis-à-vis de l'électrolyte est de $0,038 \text{ cm}^3$ par cm^2 .

1.c) Remarque

Les piles que nous avons construites se distinguent des piles Leclanché classiques par les points suivants :

- elles ne contiennent pas de gel, dont nous avons déjà signalé le rôle néfaste vis-à-vis du dioxyde de manganèse ;

- elles sont totalement fermées, ce qui supprime les pertes de capacité par dessèchement en conservation ;

- leur godet n'est pas amalgamé, la corrosion du zinc étant très faible dans notre électrolyte.

2. - VERIFICATION EN PILE DES RESULTATS OBTENUS EN ELECTRODES SEPARÉES.

Les essais les plus significatifs du fonctionnement en pile sont les décharges sur une résistance fixe. Nous avons vu que la tension de travail d'une électrode de zinc dépoussiérée est stable. La courbe de décharge de la pile représente donc la variation de la tension du dioxyde de manganèse quand celui-ci est soumis à un courant de décharge. Toutes les expériences décrites dans ce paragraphe ont été réalisées avec une résistance de décharge 30 ohms, qui correspond à une utilisation moyenne des piles de taille R6.

2.a) Forme de la courbe de décharge

La figure 17 montre la courbe de décharge d'une pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sur une résistance de 30 Ω . A titre de comparaison nous avons représenté sur la même figure la courbe de décharge d'une pile R6S de SAFT-LECLANCHE.

Nous pouvons remarquer que :

1°) la f.e.m. au repos des piles au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ est de 1,42 V donc inférieure à celle de la pile Leclanché traditionnelle (1,65 V).

2°) Le palier de décharge de l'élément au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ est plus plat que celui de la pile Leclanché. Nous avons conservé en pile le même avantage que celui que nous avons constaté en électrodes séparées.

3°) Malgré sa f.e.m. initiale plus basse, la pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ fournit une capacité utile plus grande que celle des éléments Leclanché traditionnels.

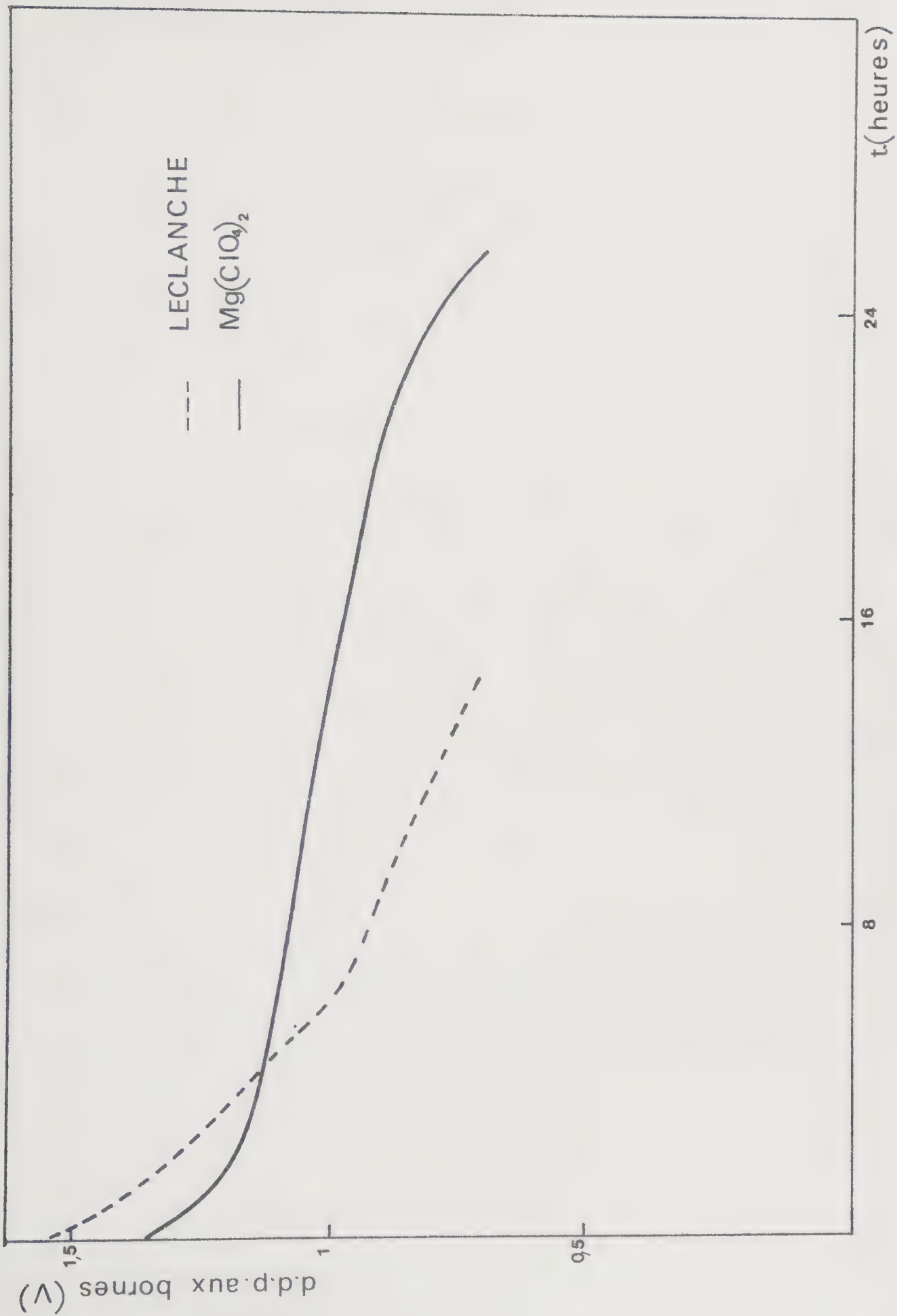


Fig. 17: COURBE de DECHARGE CONTINUE sur 30Ω .

2.b) *Influence de la concentration en ion ClO_4^- .*

La figure 18 montre l'influence de la concentration en ClO_4^- en pile. Les courbes relatives à 1,5 et 2 moles. l^{-1} de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sont pratiquement confondues, ce qui justifie le choix de 1,5 mole. l^{-1} pour la concentration de l'électrolyte. La figure 18 montre également que les performances de la pile suivent étroitement les variations de conductivité de l'électrolyte.

2.c) *Influence du cation.*

La figure 19 montre l'influence du pH sur la décharge d'une pile. On peut remarquer la forme parallèle des courbes pour des solutions tamponnées à pH = 8,5, 11,5 et 12,5. Ce résultat provient, comme nous l'avons déjà signalé, du fait que le pH au contact de l'électrode de zinc est toujours voisin de 5-6, tandis que la d.d.p. du bioxyde de manganèse baisse avec le pH. Par contre, les f.e.m. au repos (non représentées sur la figure 19) sont, pour ces trois pH, pratiquement égales à 1,4 V. Ceci montre que la tension mixte d'abandon du zinc évolue de la même manière que la tension de MnO_2 lorsque le pH varie.

2.d) *Influence de l'anion.*

La figure 20 montre l'influence de la nature de l'anion dépassivant. On remarque que les ions Cl^- et ClO_4^- conduisent des capacités comparables. Les résultats sont nettement plus mauvais avec les ions Br^- et SO_4^{2-} . Nous n'avons pas cherché à approfondir la raison du moins bon comportement de MnO_2 en leur présence.

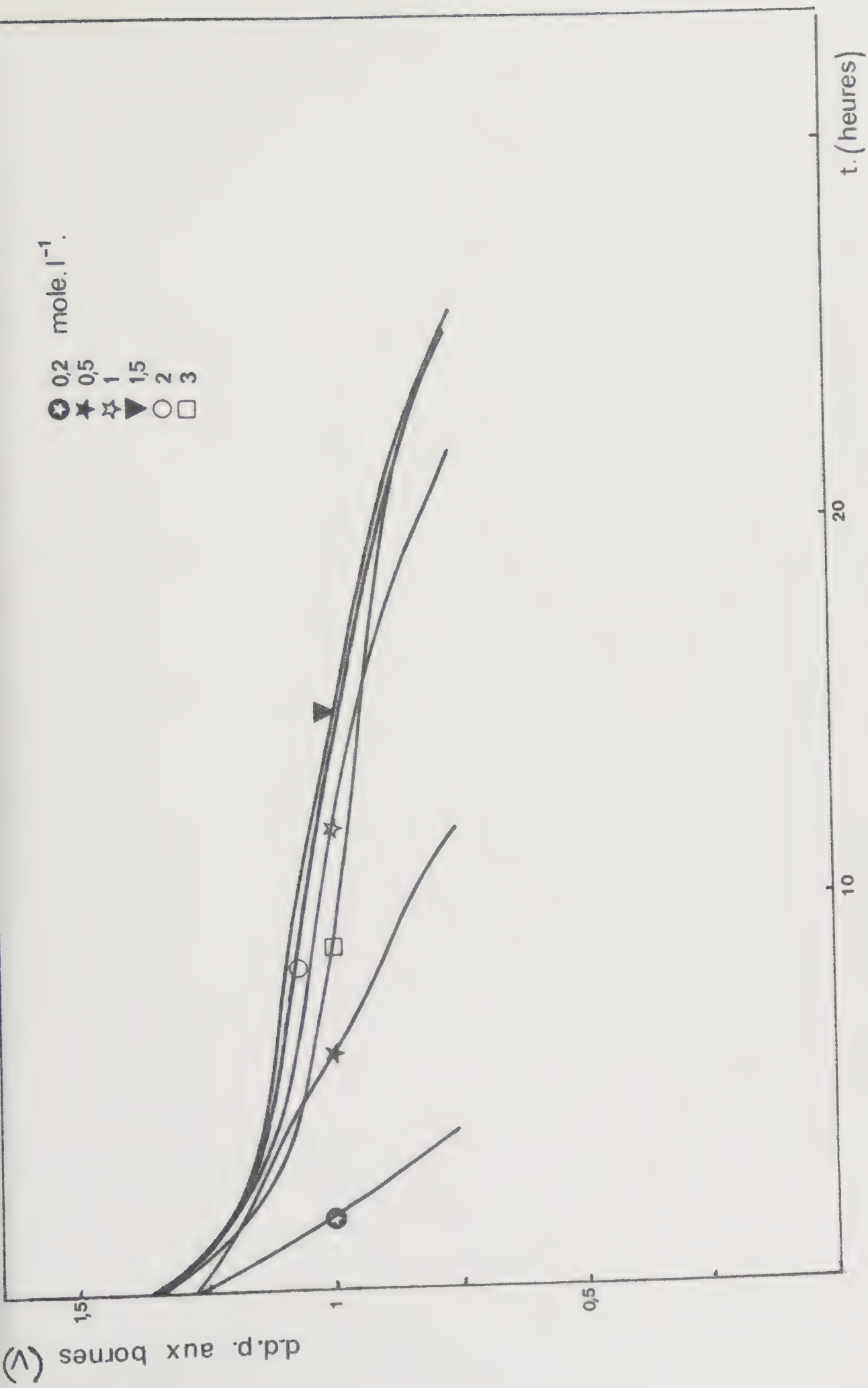


Fig. 18: INFLUENCE de la CONCENTRATION en $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

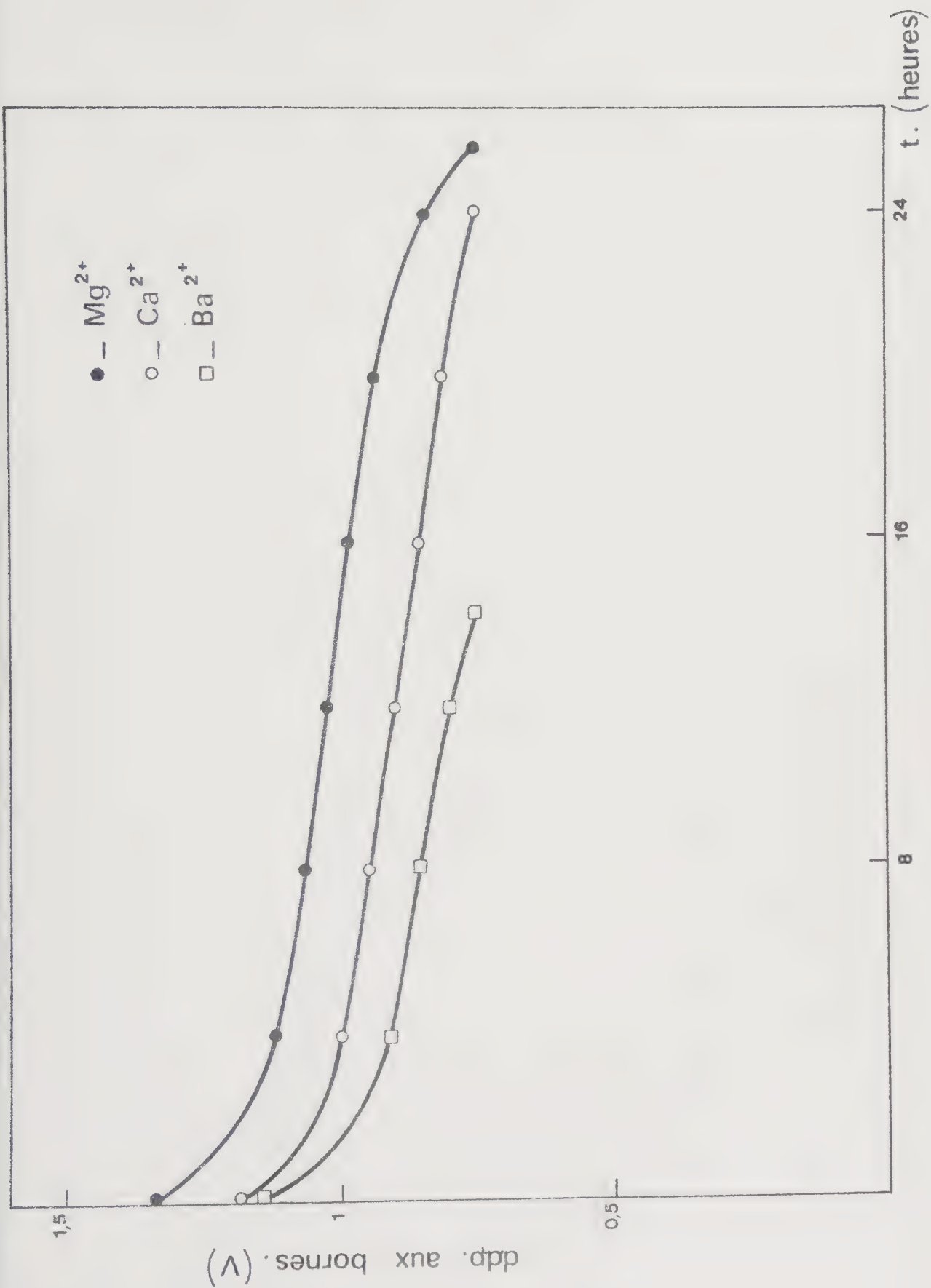


Fig.19 : INFLUENCE du CATION .

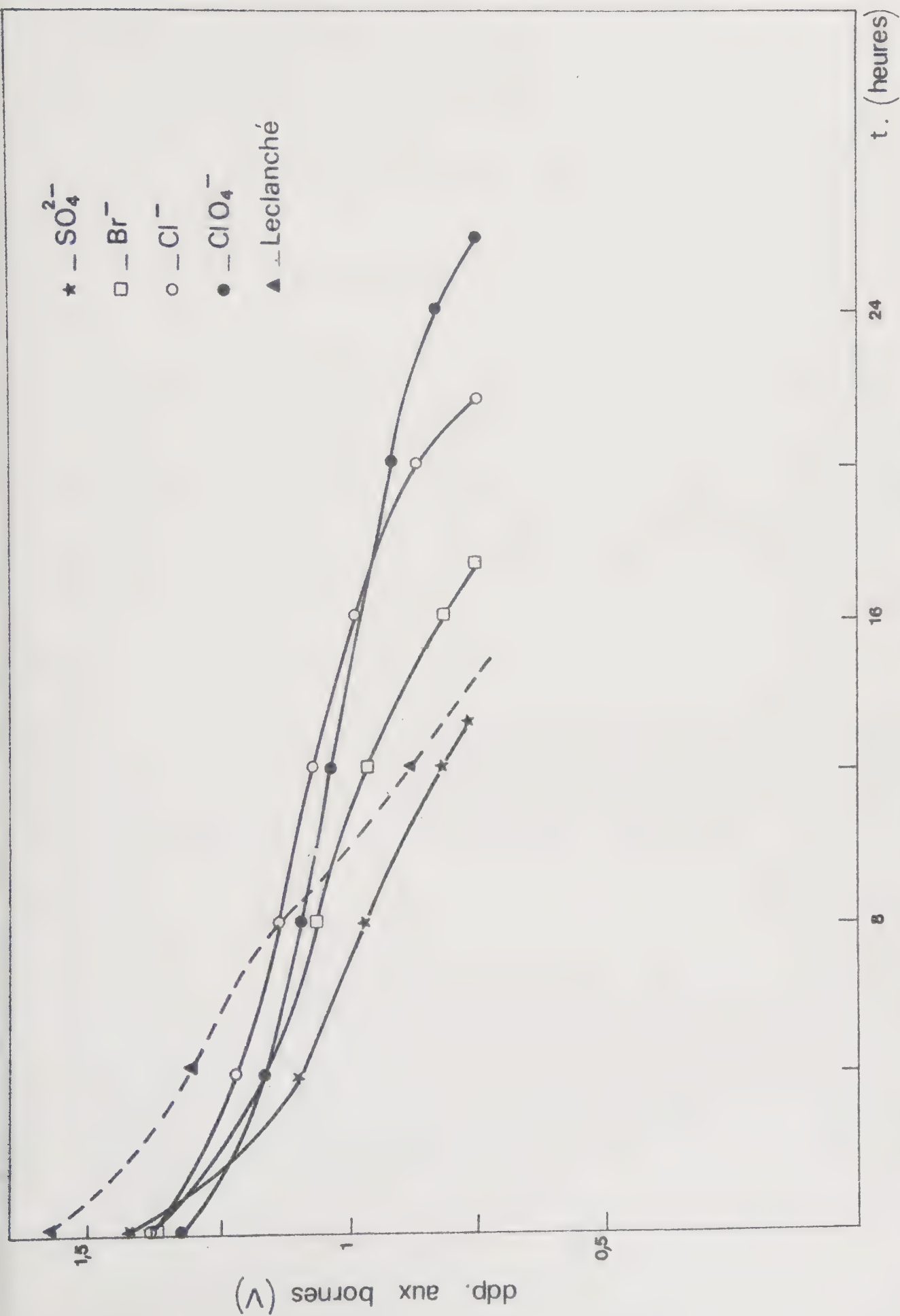


Fig.20: INFLUENCE de la NATURE de L'ION DEPASSIVANT.

3. - ETUDE DE LA CONSERVATION DES PILES.

Nous avons choisi deux températures pour étudier la conservation des piles : 20°C et 60°C.

3.a) *Conservation à 20°C.*

La figure 21 montre les courbes de décharge obtenues sur 30 Ω avec des piles conservées un an à la température de 20°C. On note, dans la limite de reproductibilité de nos mesures, que la perte de capacité utile est insignifiante. DAVIS⁽⁹⁾ indique que pour des piles Leclanché de grande capacité, on perd entre 40 à 50 % de la capacité après un an de stockage. Ce chiffre nous semble fort. Il est communément admis^(29,30) qu'une pile Leclanché perd entre 20 et 35 % de sa capacité par an.

3.b) *Conservation à 60°C.*

Dans ce cas, les décharges après conservation ont été faites sur 60 Ω . Les figures 22 et 23 montrent les courbes obtenues avec une pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et une pile Leclanché R6S. La pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ se révèle nettement supérieure.

3.c) *Démarrage.*

Le retard dans l'obtention de la d.d.p. nominale au début de la décharge constitue souvent la contre-partie des améliorations apportées dans le domaine de la conservation de piles. Ce retard, pouvant atteindre plusieurs dizaines de secondes, limite sérieusement leur champ d'application. C'est le cas de la pile $\text{Mg}/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{MnO}_2$.

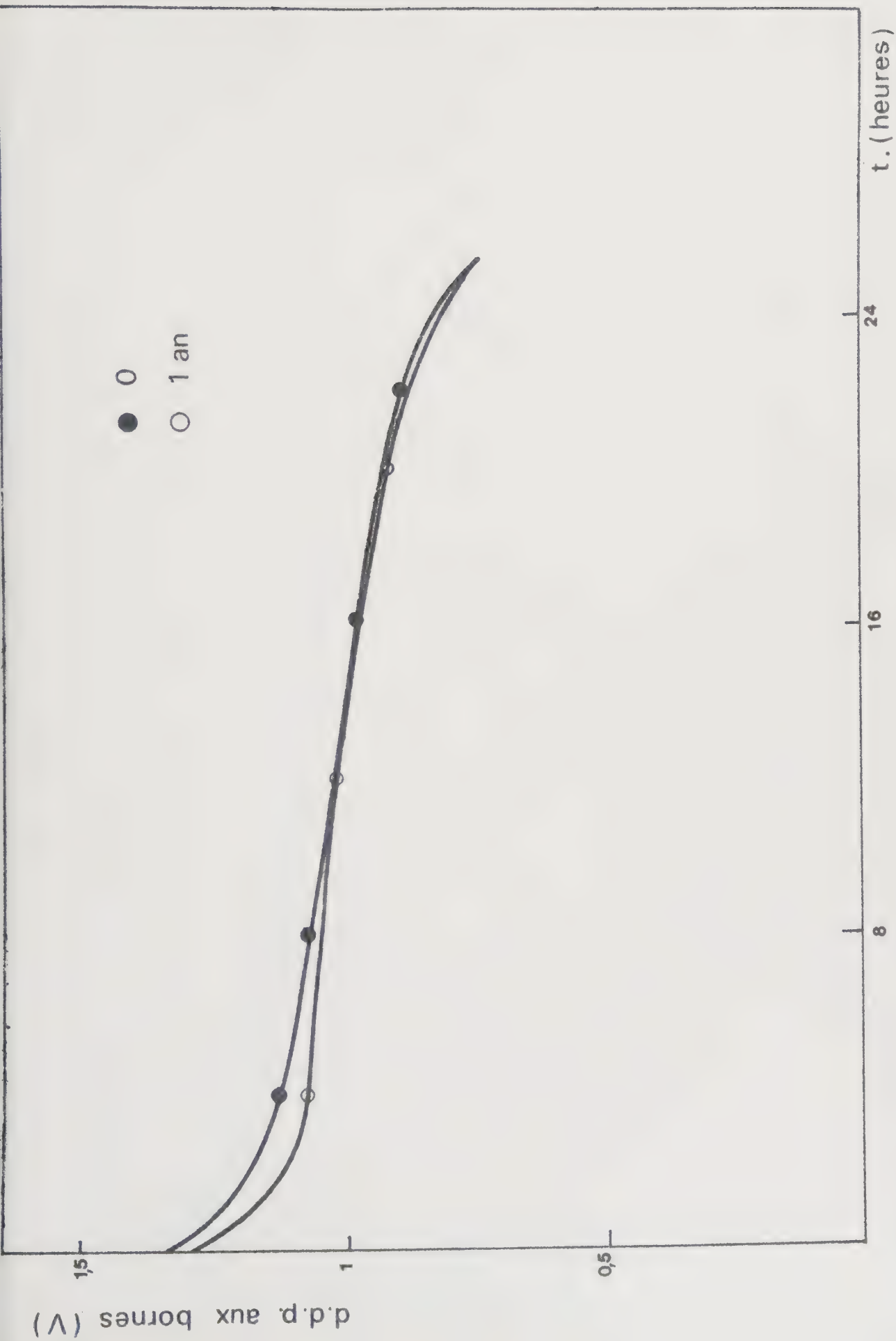


Fig.21: CONSERVATION à TEMPERATURE ORDINAIRE des PILES au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

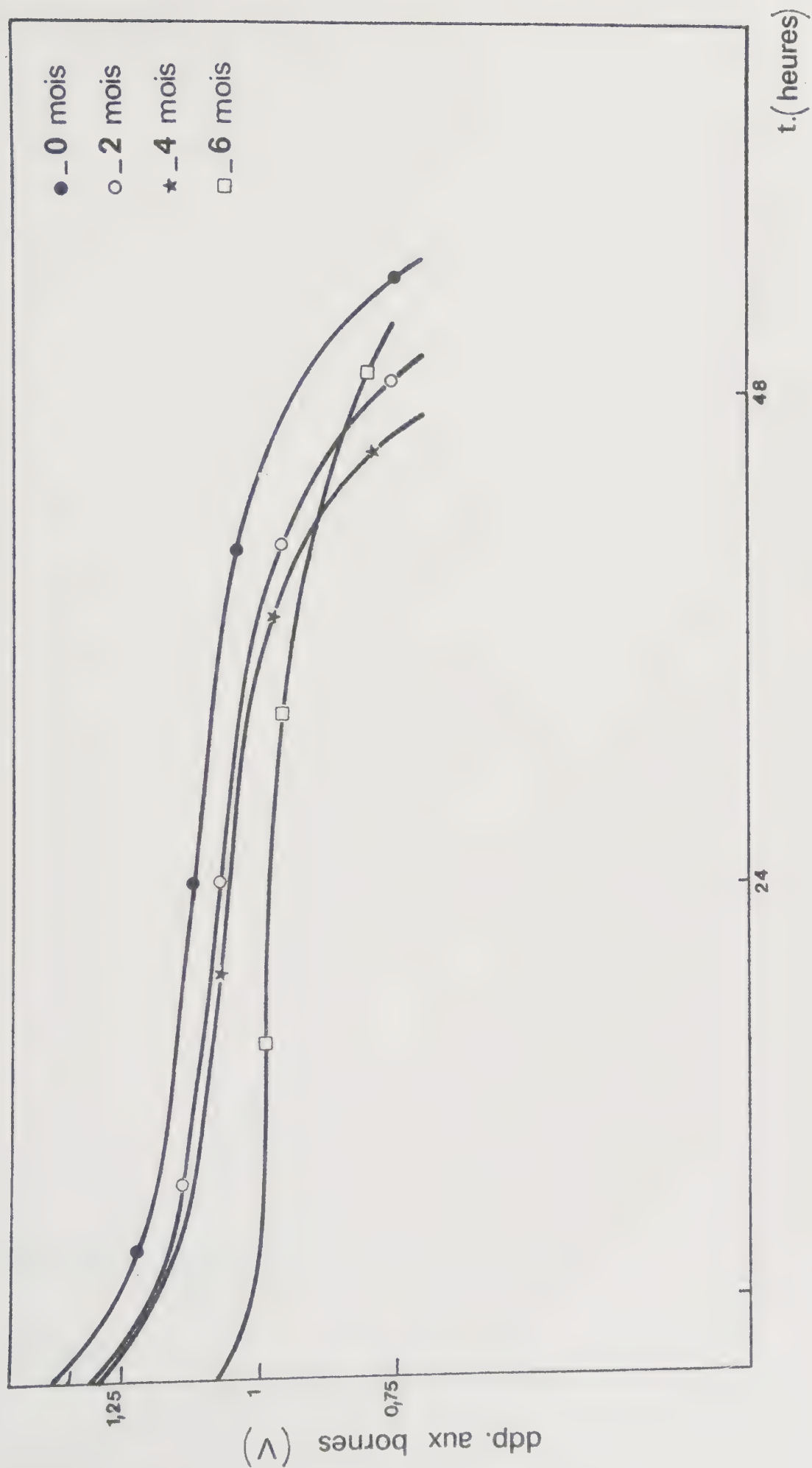


Fig.22:CONSERVATION des PILES au $Mg(ClO_4)_2$ à $60^\circ C$.

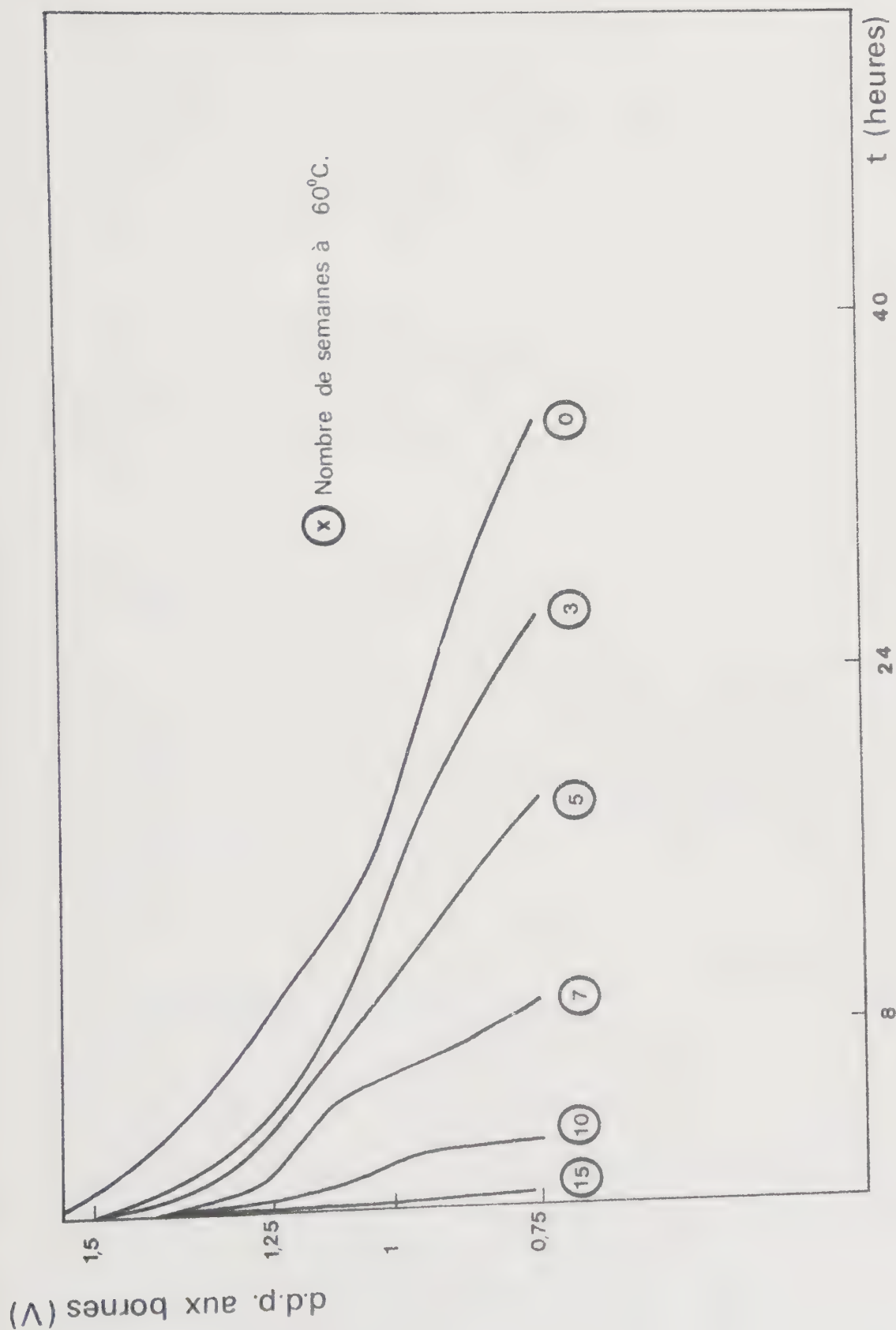


Fig.23: CONSERVATION des PILES LECLANCHE R6S à 60°C.

Cet inconvénient a pu être évité dans la pile $\text{Zn/Mg(ClO}_4)_2/\text{MnO}_2$. La figure 24 représente le début de la décharge sur une résistance de $60\ \Omega$, d'une pile stockée un an à température ordinaire (courbe a) et d'une autre conservée quatre mois à 60°C (courbe b). Dans les deux cas, la chute initiale de la d.d.p. est inférieure à $0,4\ \text{V}$ et le palier de décharge est atteint après une seconde en moyenne.

Nous venons de voir dans ce paragraphe que la conservation de la pile $\text{Zn/Mg(ClO}_4)_2/\text{MnO}_2$ est notablement améliorée par rapport à celle de la pile Leclanché classique. Nous nous proposons maintenant de poursuivre la comparaison en ce qui concerne les caractéristiques de décharge.

4. - ETUDE DU FONCTIONNEMENT A FROID.

La figure 25 montre pour diverses températures les courbes de décharge sur $30\ \Omega$ de la pile au $\text{Mg(ClO}_4)_2$. On peut envisager d'utiliser cette pile jusque vers -15°C , avec une perte de $50\ \%$ sur la capacité par rapport à la température ordinaire. On notera que la température de solidification commençante de l'électrolyte est -18°C .

5. - LES REGIMES DE DECHARGE

5.a) *Les régimes continus.*

Les figures 26 à 29 représentent les courbes de décharge obtenues avec une pile au perchlorate de magnésium et une pile SAFT-LECLANCHE sur des résistances de $20, 30, 60, 160\ \Omega$ respectivement. Le tableau suivant donne le rendement et la capacité des piles au $\text{Mg(ClO}_4)_2$. Rendement et capacité ont été calculés comme au paragraphe III 2.c.

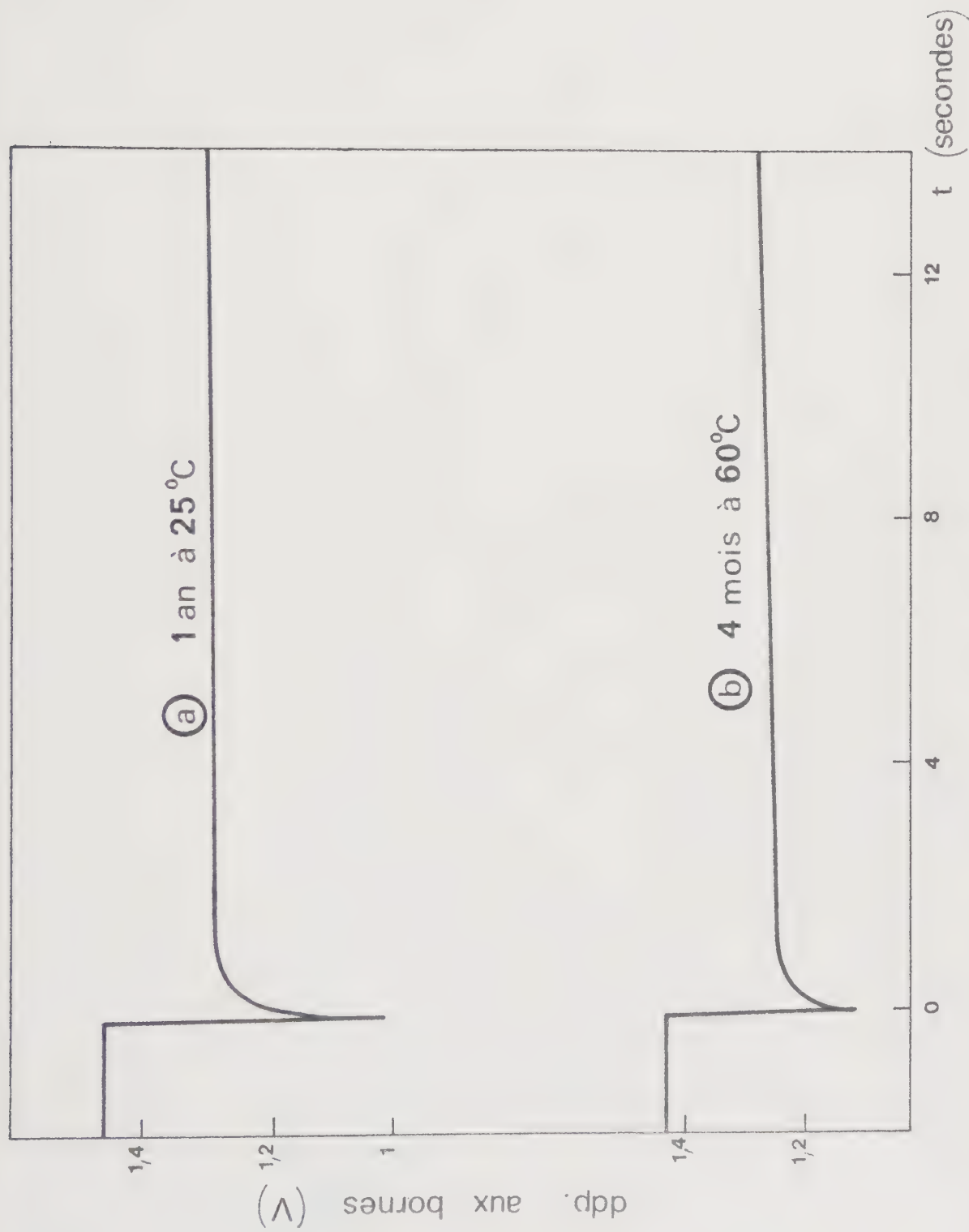


Fig.24: DEMARRAGE de PILES au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ CONSERVEES .

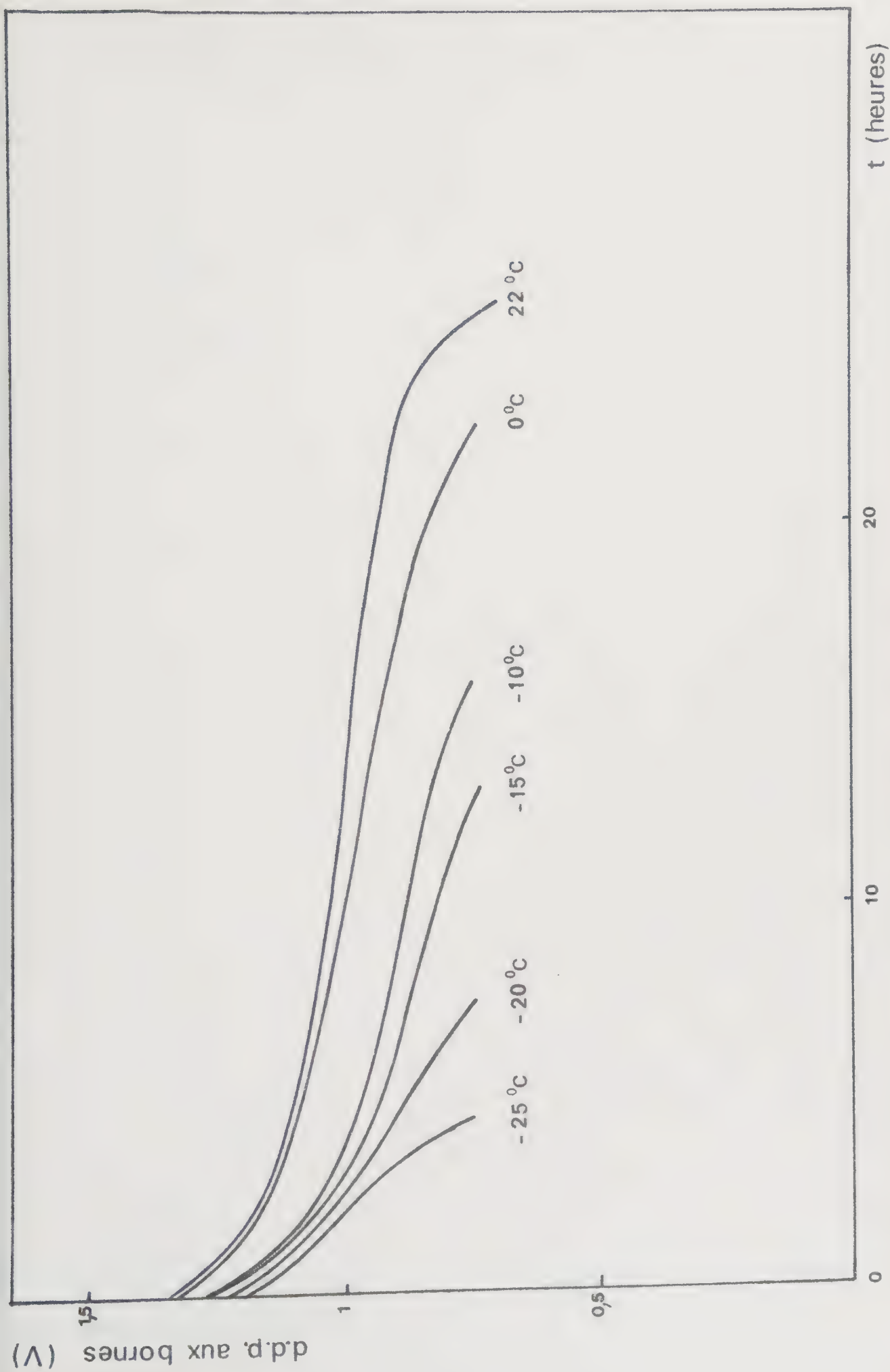


Fig. 25: INFLUENCE de la TEMPERATURE sur le FONCTIONNEMENT des PILES au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

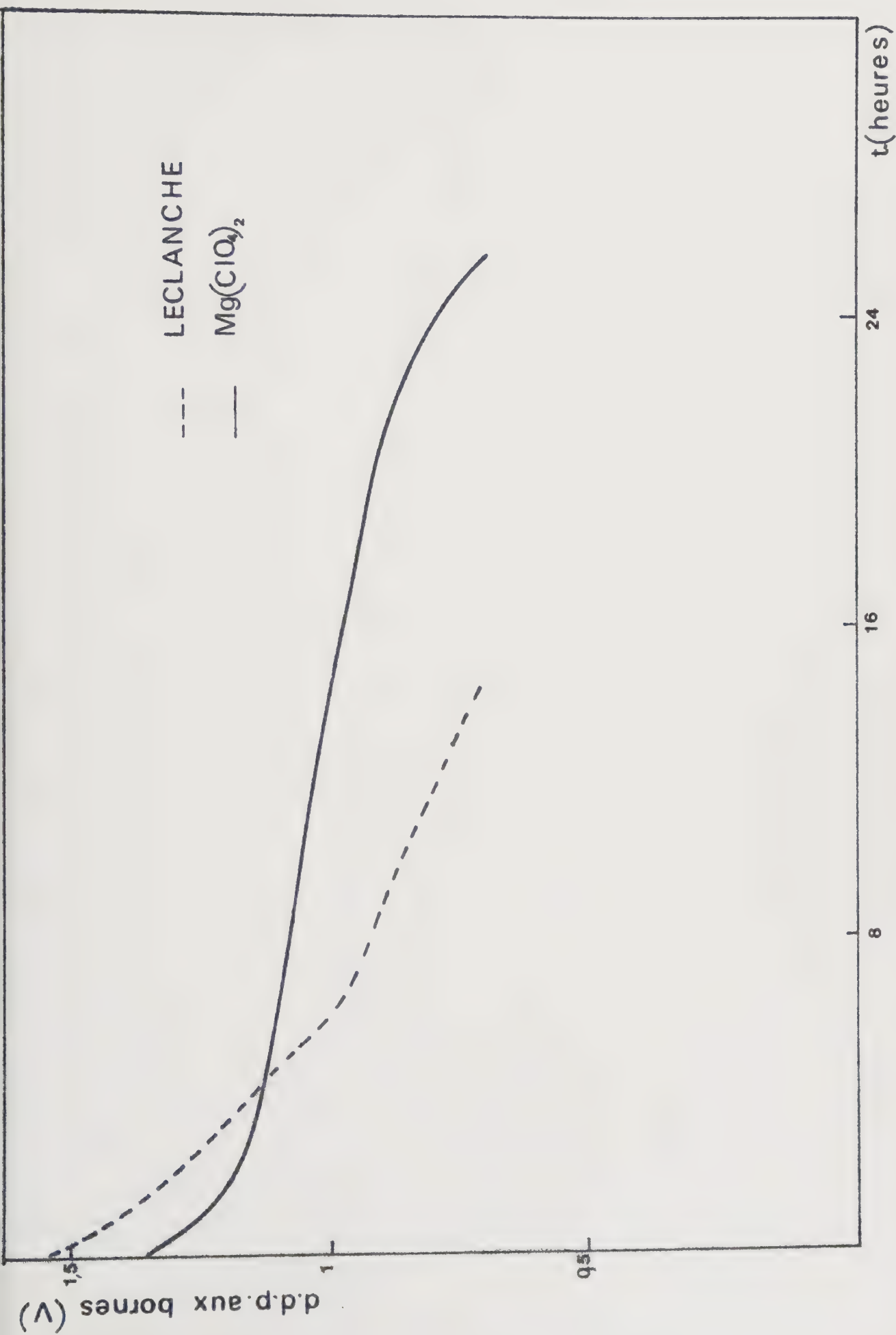


Fig.26: COURBE de DECHARGE CONTINUE sur $30\ \Omega$.

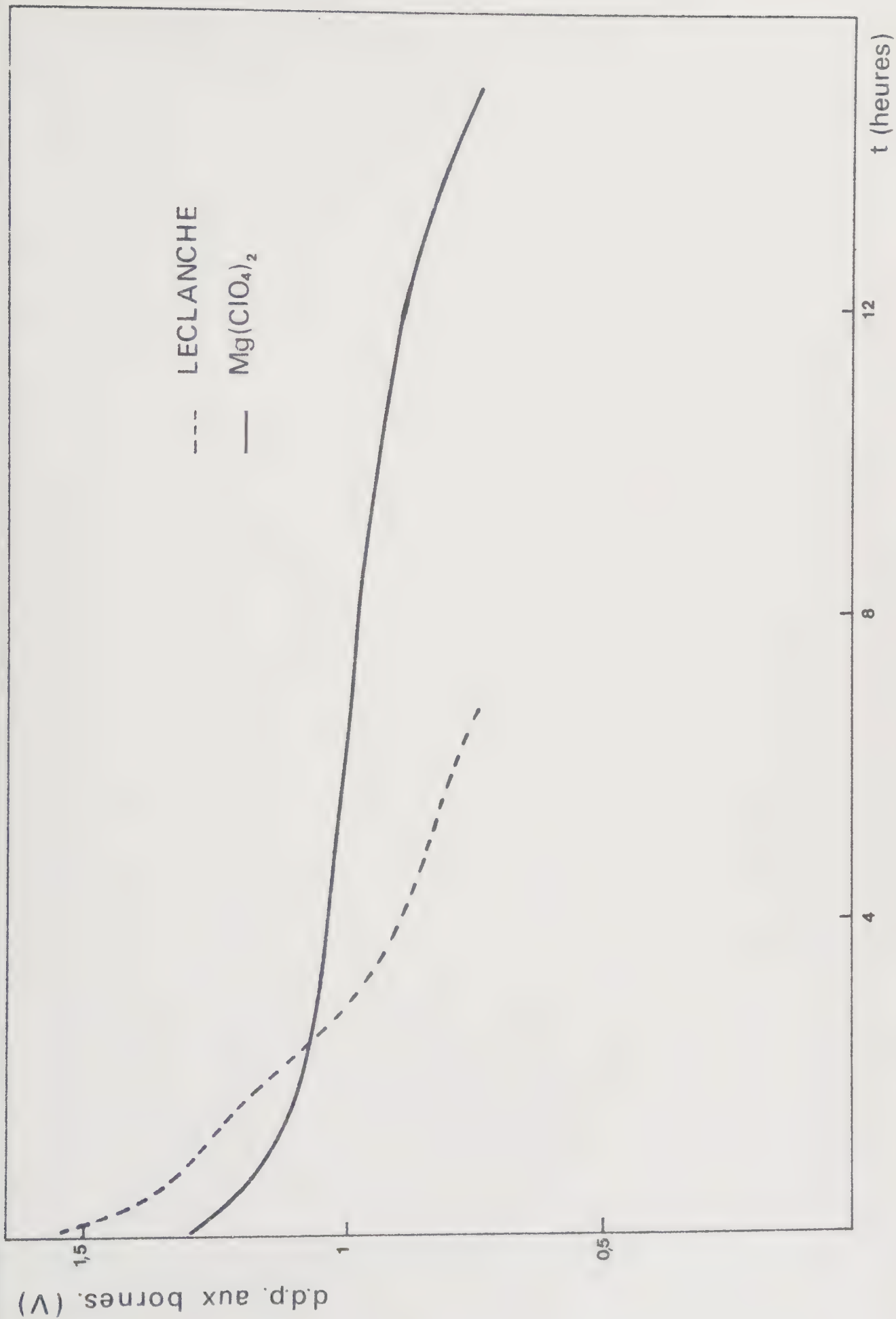


Fig. 27: COURBE de DECHARGE CONTINUE sur $20\ \Omega$.

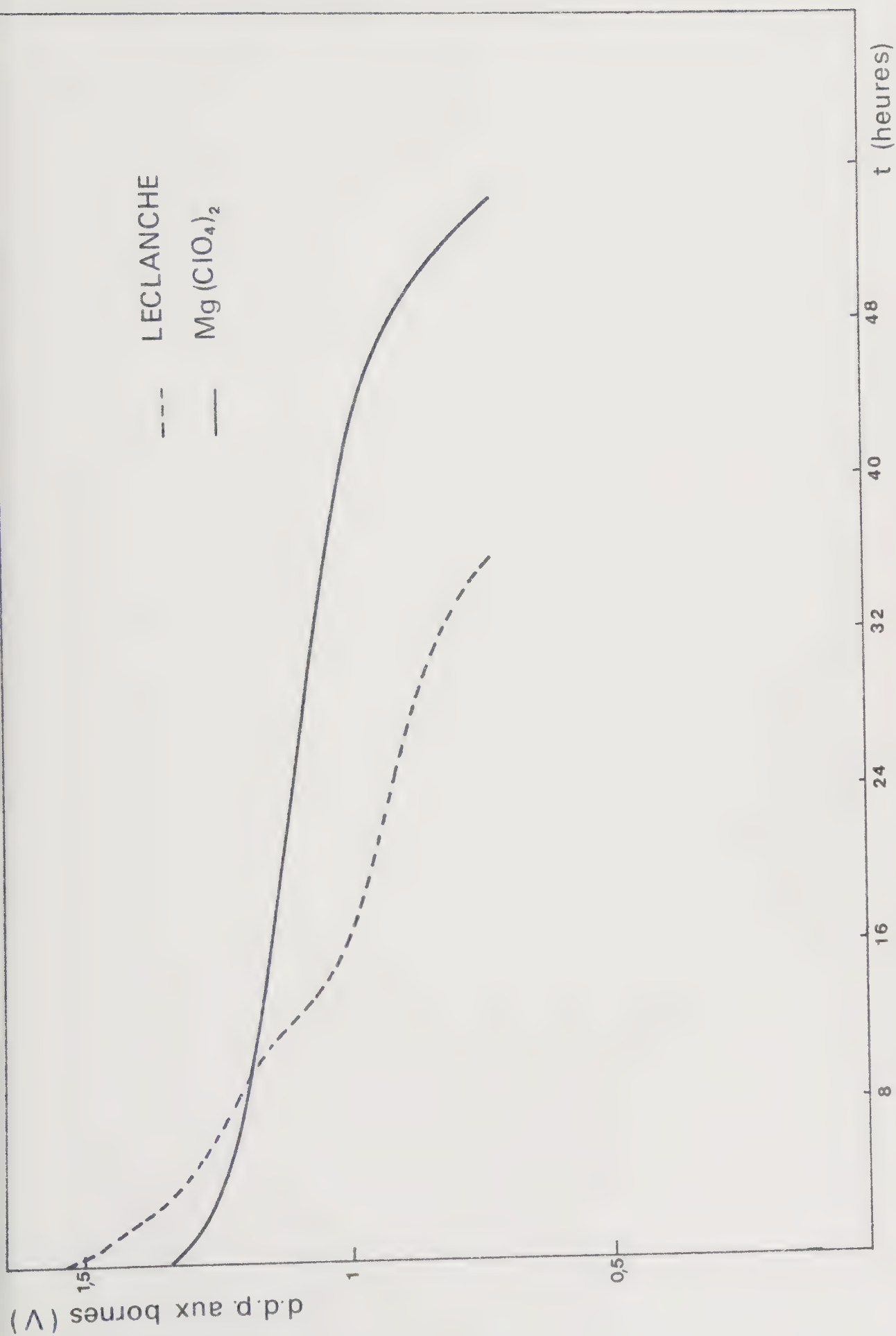


Fig. 28 : COURBES de DECHARGE CONTINUE sur 60Ω

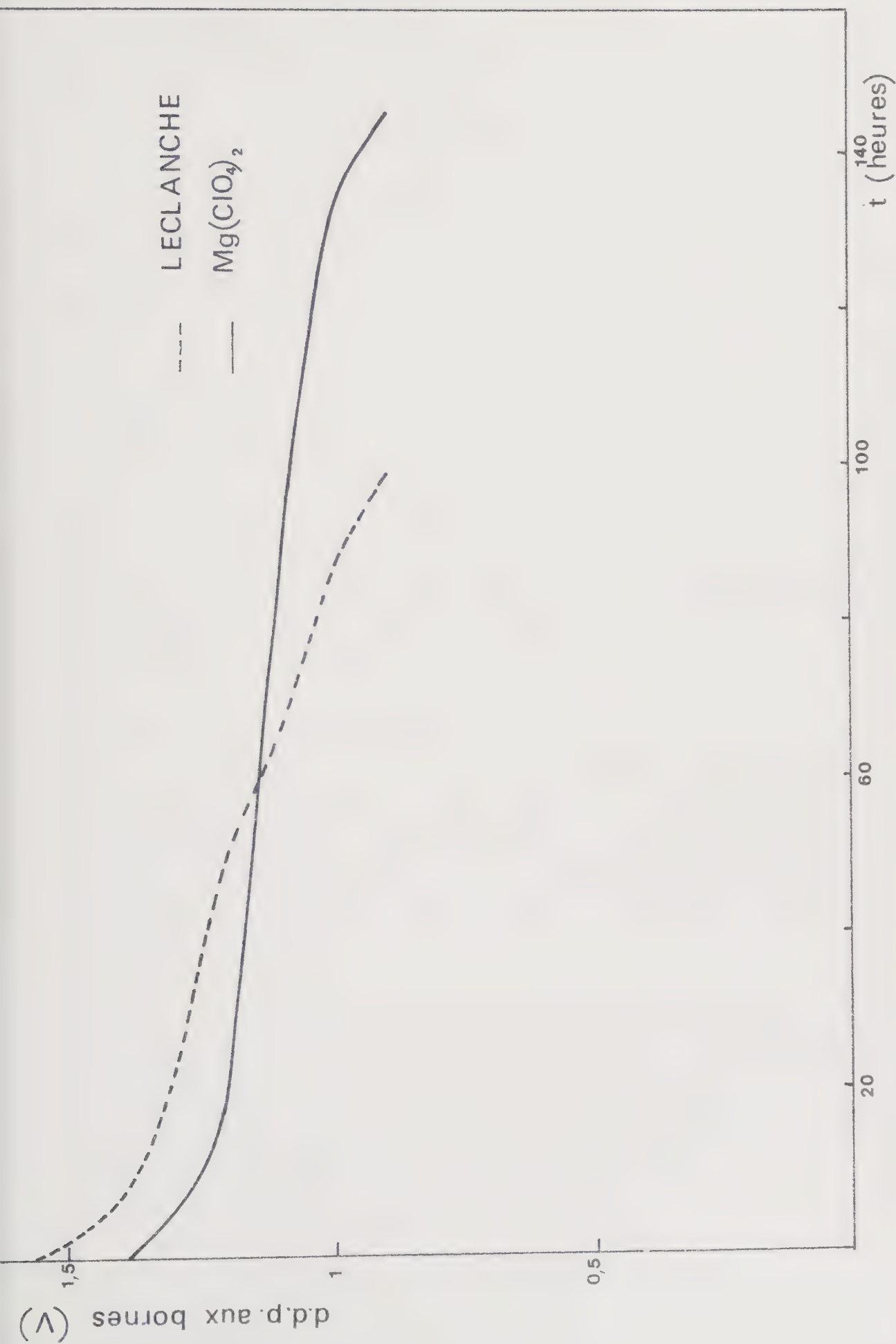


Fig. 29 : COURBE de DECHARGE CONTINUE sur 160 Ω

Résistance d'utilisation (Ω)	20	30	60	160
Tension d'arrêt (V)	0,75	0,75	0,75	0,9
Capacité (Ah)	0,75	0,87	1,01	1,03
Rendement de MnO_2 (%)	59	68	79	81

5.b) Les régimes intermittents.

Nous avons essayé trois types de décharges intermittentes. Dans l'annexe, nous définissons les utilisations auxquelles ces types de décharge se rapportent.

1°) Quatre heures par jour sur 75 Ω .

Lorsque l'on compare les décharges en régime continu de la pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ avec celles de la pile Leclanché, on observe une capacité utile notablement plus faible pour cette dernière. Ceci est provoquée par le gradient de pH qui devient de plus en plus important dans la masse positive au cours de la décharge continue.

En régime discontinu par contre (figure 30) et lorsque la durée de l'interruption est suffisante, la pile Leclanché se réhomogénéise ; sa capacité utile augmente et devient équivalente à celle de la pile $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. La courbe de décharge discontinue de la pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ est, par contre, confondue avec celle obtenue en régime continu avec le même débit.

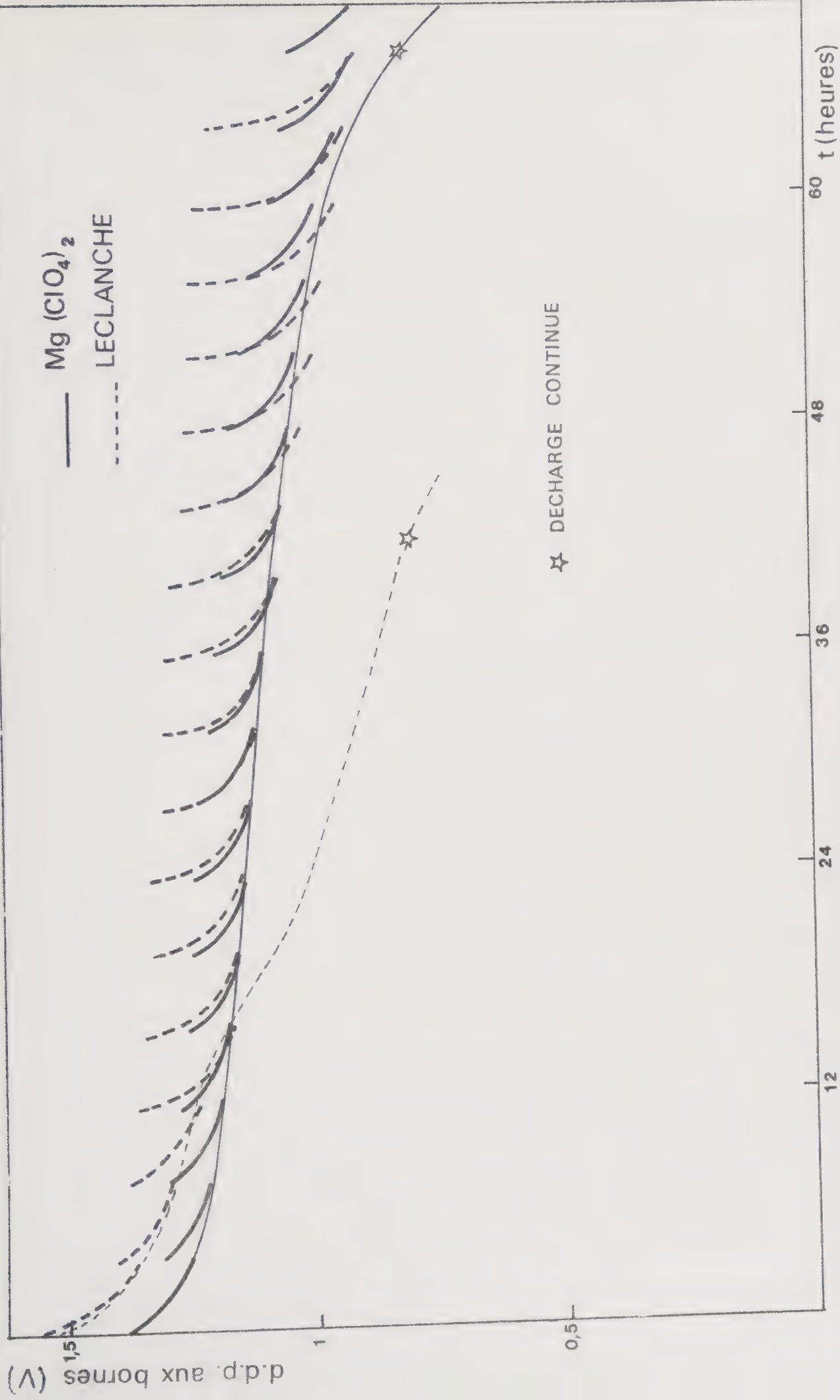


Fig. 30: COURBES de DECHARGE INTERMITTENTE 4h./24h. sur 75 Ω .

2°) Douze heures par jour sur 50 Ω .

Le temps de récupération est alors trop faible pour la pile Leclanché. La pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ conserve, dans ce cas, tous les avantages obtenus aux régimes continus (figure 31).

3°) Dix minutes par jour sur 5 Ω .

Le très long repos est là encore favorable à la pile Leclanché. Par contre, nous nous apercevons (figure 32) que, pour la pile au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, le repos est préjudiciable.

En conclusion, nous voyons que la pile au perchlorate de magnésium se décharge mal en régime intermittent fort. Dans la cinquième partie de cette étude, nous approfondirons ce problème et nous nous envisagerons des solutions.

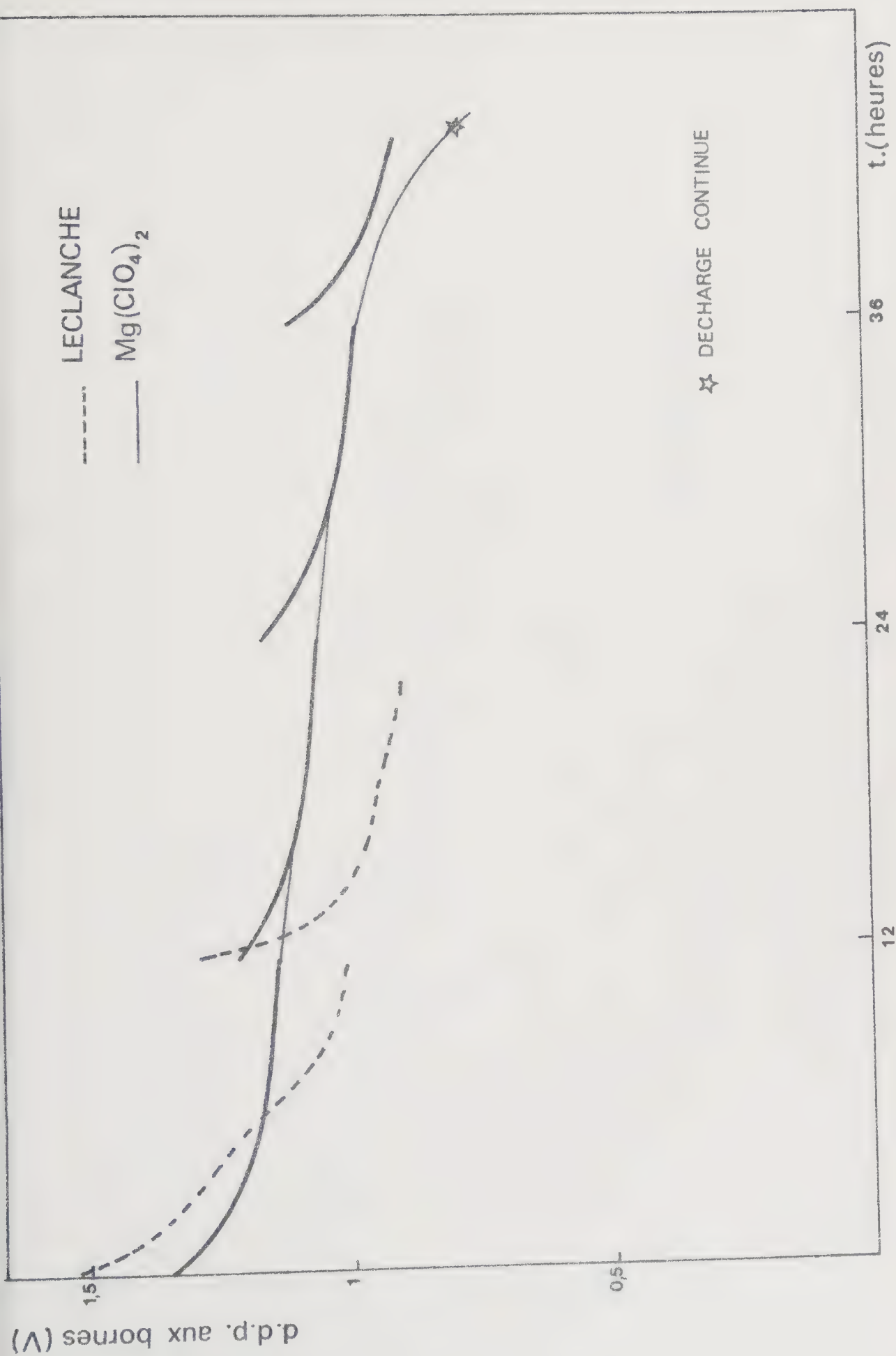


Fig. 31: COURBES de DECHARGE INTERMITTENTE 12 h./24 h. sur 50 Ω .

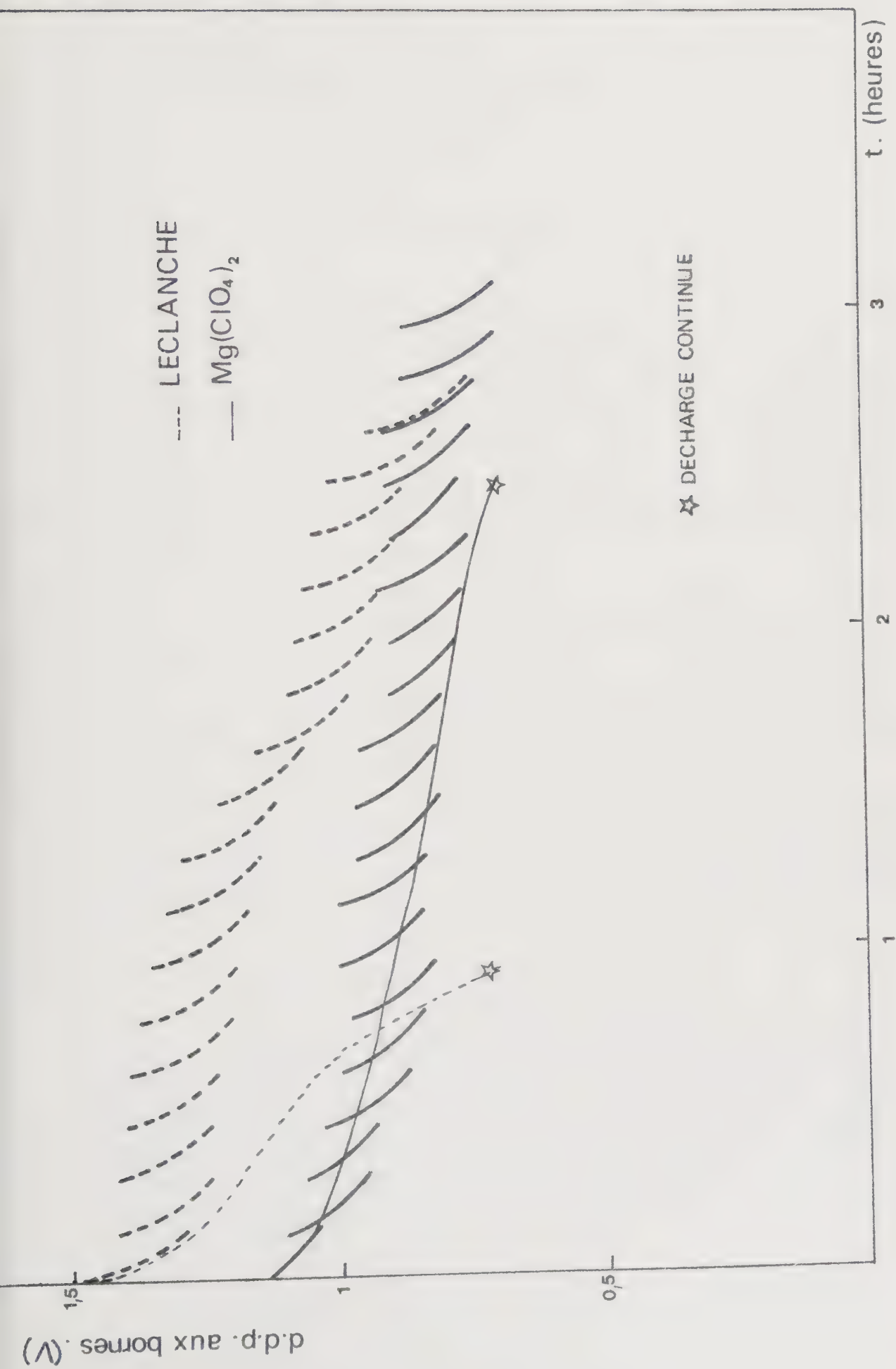


Fig. 32: COURBES de DECHARGE INTERMITTENTE 10 mn / 24 h sur 5Ω .

V. - PROBLEMES RELATIFS AUX REGIMES FORTS DISCONTINUS

1. - MISE EN EVIDENCE DU PROBLEME.

Nous avons vu que pour les régimes forts discontinus, le repos semble être néfaste à la décharge du MnO_2 . Afin de mieux mettre en évidence ce problème, nous avons représenté sur la figure 33.a les trentes premières secondes de décharge pour les périodes 1, 2, 3, 5, 9. On note qu'au cours des périodes 2 et 3, la courbe s'arrondit : la pile perd ainsi 100 à 150 mV de d.d.p. On peut invoquer trois raisons pour ce blocage de la pile au cours de ce type de décharge :

1°) un blocage de la réaction cathodique ;

2°) une forte augmentation de la chute ohmique de la pile venant d'un colmatage au niveau du papier séparateur, par la précipitation de ZnO ou de Zn(OH)_2 ;

3°) une polarisation importante du zinc due à la précipitation de Zn(OH)_2 sur l'électrode. Le perchlorate ne serait pas un dépassivant assez énergique pour ce type d'utilisation.

1.a) Première hypothèse.

Nous avons séparé, dans la pile même, la contribution des deux électrodes. Pour cela, nous avons placé dans la pile l'extrémité d'un siphon conduisant à une électrode de référence Hg-HgO elle-même plongée dans le même électrolyte ($\text{Mg(ClO}_4)_2$ à pH 8,5). Au cours de la décharge, nous avons enregistré la tension du dioxyde de manganèse et la d.d.p. de la pile complète.

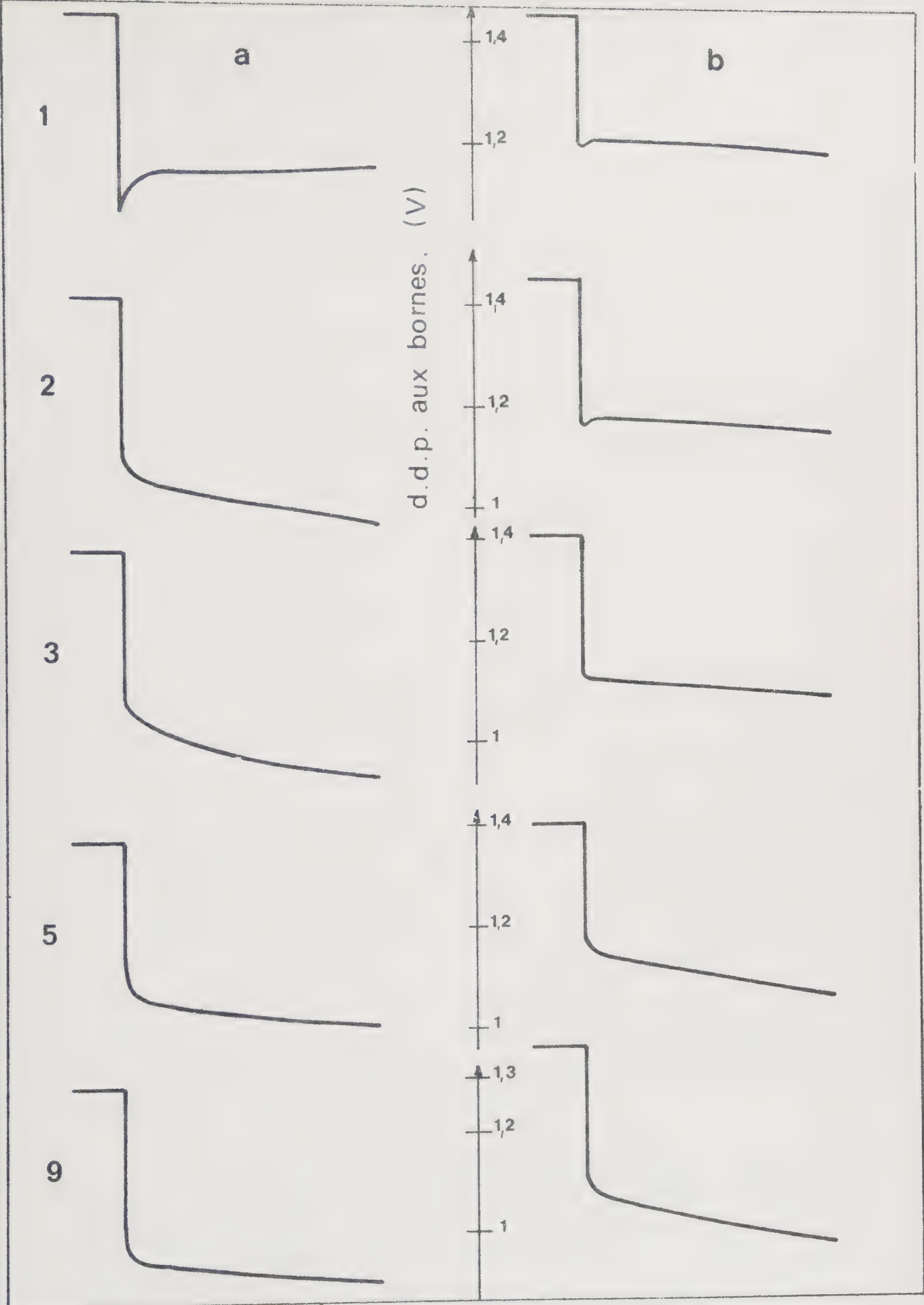


Fig. 33: DEMARRAGES de PILES au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (a) et MgCl_2 (b) au cours du REGIME INTERMITTENT sur 5Ω

La courbe 34 montre que la tension du MnO_2 ne présente pas de perturbation au cours des périodes 2 et 3 alors que la d.d.p. de décharge de la pile présente bien la perte de 150 mV environ que nous avons signalée plus haut.

La première hypothèse est donc à rejeter. Nous pouvons noter qu'à partir de la période n°5, les courbes représentant la tension du dioxyde de manganèse et la d.d.p. de la pile sont parallèles. Si la décharge du MnO_2 était responsable du blocage de la pile, la chute de d.d.p. aurait eu lieu pendant toute la durée de la décharge, ce qui n'est pas le cas.

1.b) Deuxième hypothèse.

Nous avons fait des mesures de résistance interne de la pile par la méthode de l'interrupteur. Cette méthode consiste à interrompre une décharge pendant un temps très court pour ne pas la perturber, et de mesurer à la coupure la brusque chute de tension qui correspond à la chute ohmique. Nous avons fait des coupures de 10^{-3} s, avec un temps de coupure inférieur à 10^{-5} s ce qui permet de ne pas tenir compte de la décharge de la capacité de double couche. Nous avons utilisé deux oscilloscopes. L'un branché aux bornes de la résistance de décharge donne l'intensité au moment de la coupure. L'autre branché aux bornes de la pile permet de lire la chute ohmique. La photo 35 montre le principe de la mesure. Nous avons réalisé pour chaque période six impulsions de coupure dont la première située à cinq secondes après le début de la décharge.

La figure 36 montre l'évolution de la résistance interne de la pile au cours des périodes de décharge. On note qu'il n'y a pas de brusque variation de la résistance interne au cours des périodes n°2 et 3, bien que la d.d.p. de décharge de la pile présente une perte de 150 mV par rapport au régime continu.

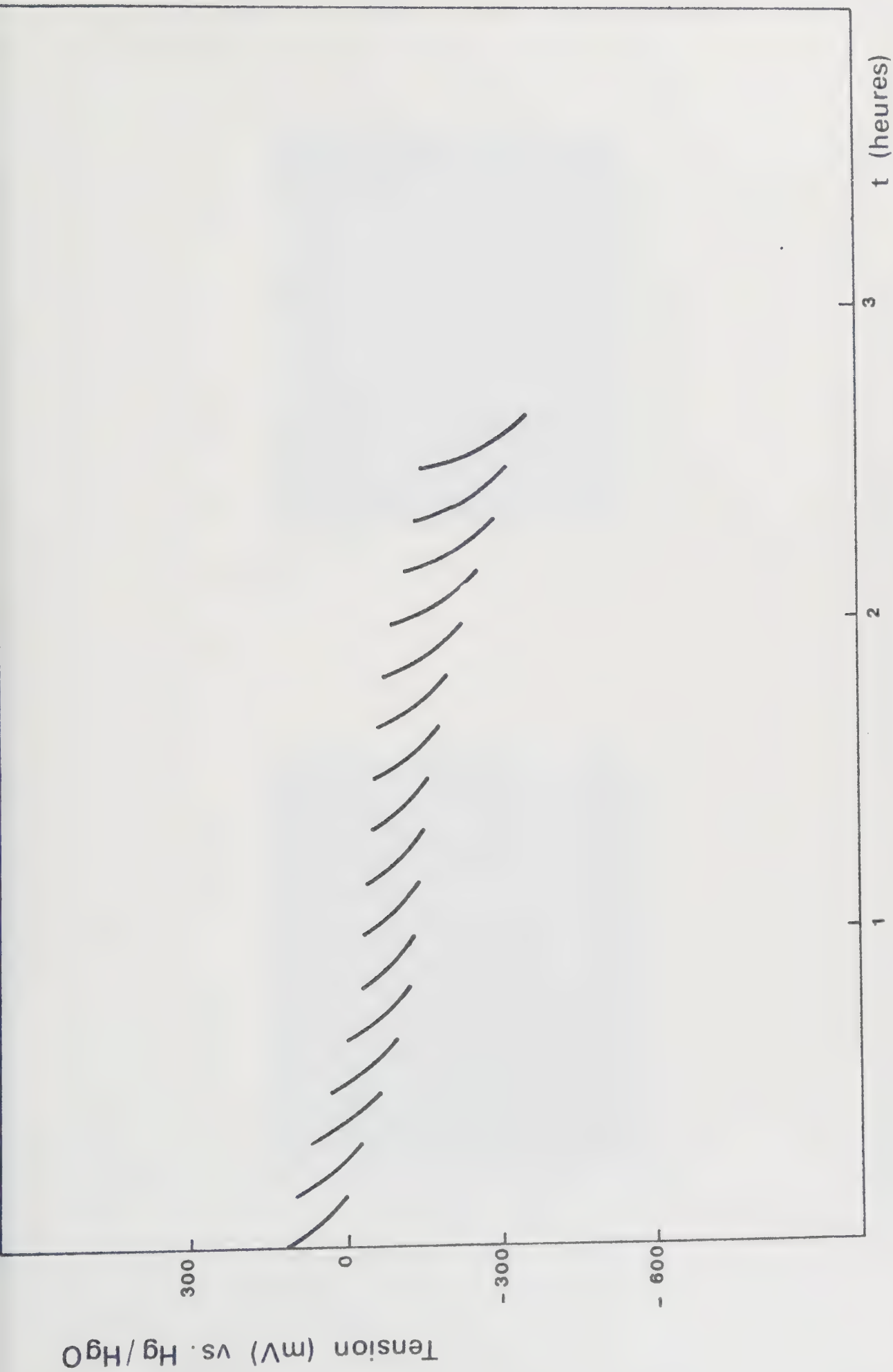


Fig. 34: COURBE de DECHARGE INTERMITTENTE de MnO_2 dans une PILE R 6 sur 5Ω .

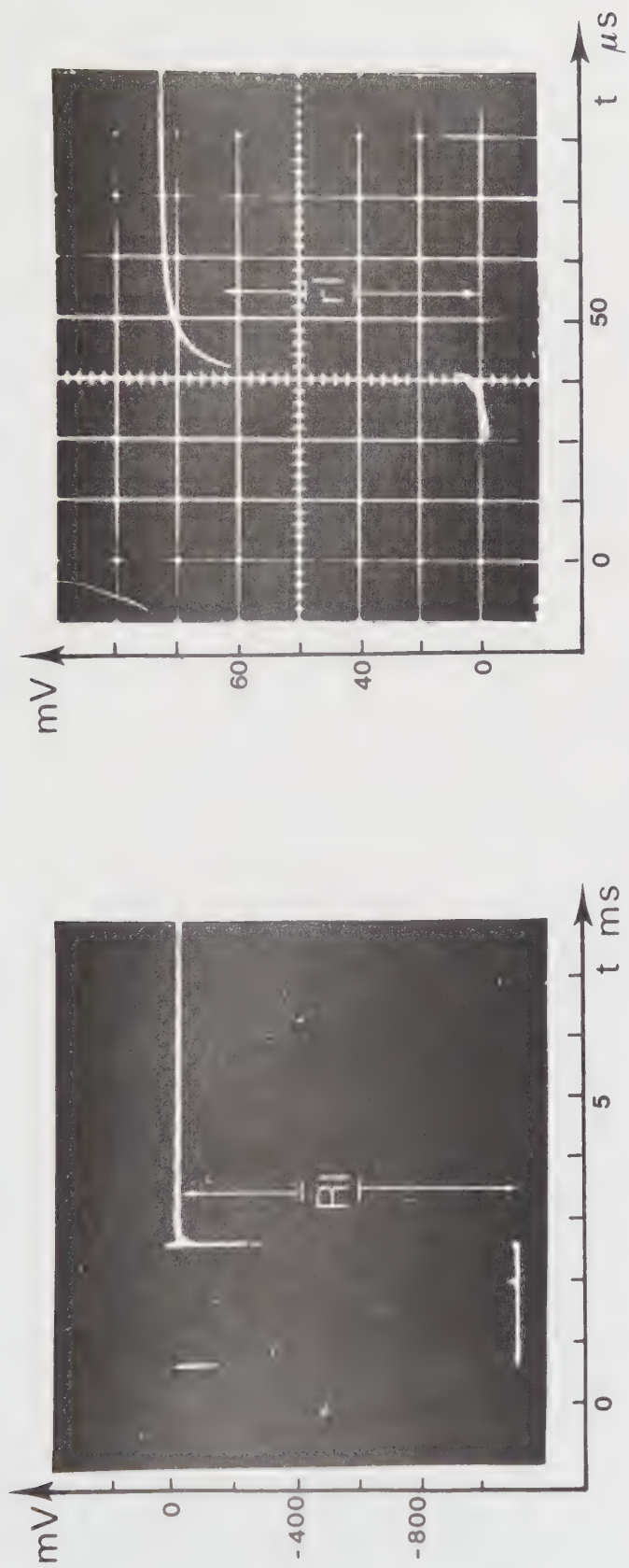


Fig. 35: DETERMINATION de la RESISTANCE INTERNE d'une PILE.

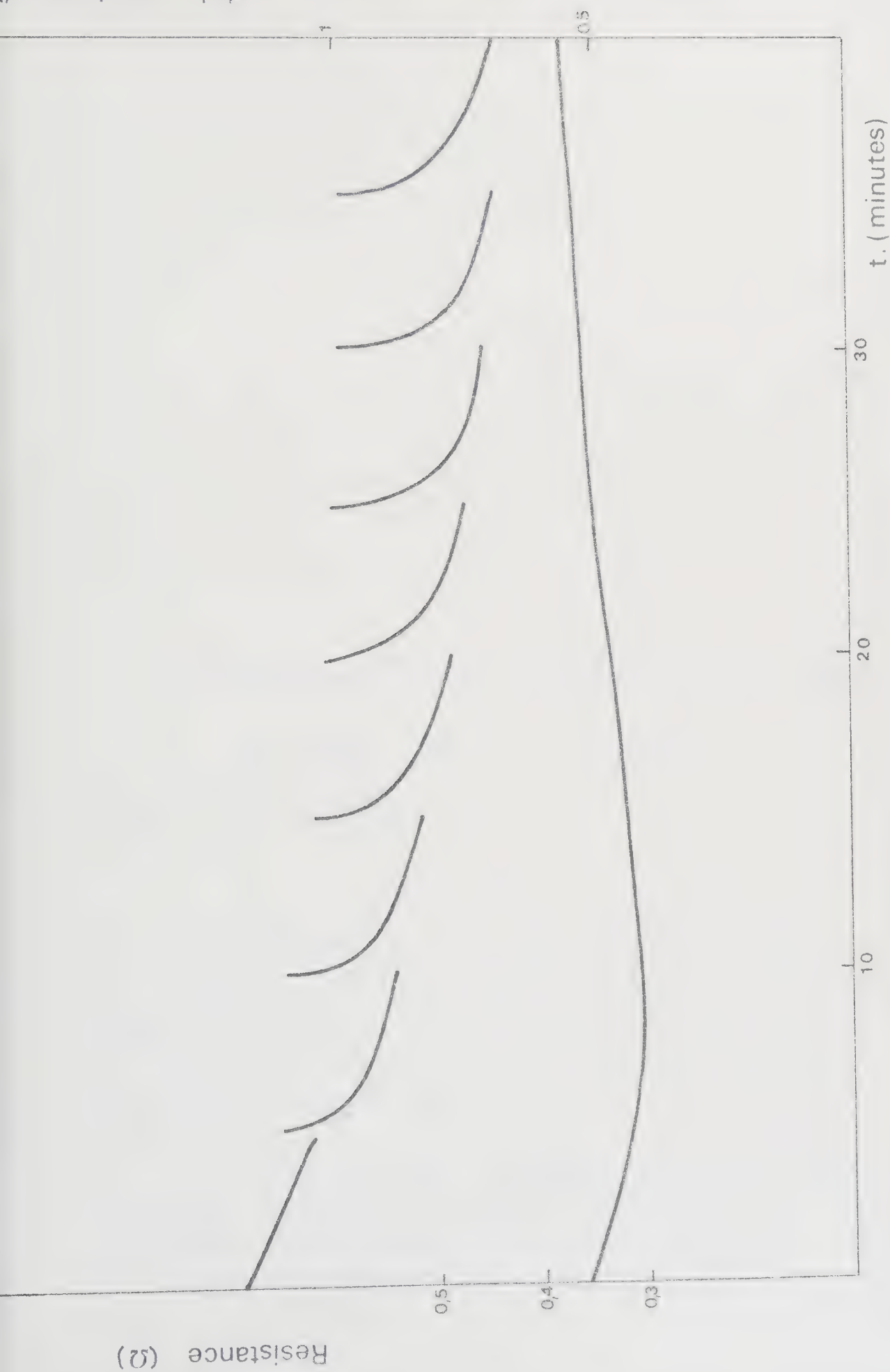


Fig-36: VARIATION de la RESISTANCE INTERNE d'une PILE au $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

La deuxième hypothèse est donc à rejeter elle aussi. C'est par conséquent la mauvaise dépassivation du zinc par les ions ClO_4^- pour ce type de décharge qui est responsable du mauvais fonctionnement de la pile aux forts régimes discontinus de décharge.

1.c) Troisième hypothèse.

Pour confirmer la troisième hypothèse, nous avons effectué les mêmes manipulations avec des piles dont l'électrolyte est MgCl_2 à pH 8,5 (figure 33.b et 37). Nous n'observons alors aucune baisse de d.d.p. au cours des périodes 2 et 3. Cette insuffisance dans l'effet dépassivant de ClO_4^- nous a semblé mériter une étude plus approfondie.

2. - ETUDE DE LA PASSIVATION EN OXYDATION INTERMITTENTE.

Nous avons imposé au zinc un balayage potentiocinétique que nous avons répété après des temps de repos, comme dans un régime de fonctionnement discontinu. C'est ce que nous appelons oxydation intermittente.

Afin de mettre en évidence plus nettement les différences de comportement, nous avons utilisé des solutions à faible concentration en anions : $2 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$. Toutefois, nous avons également vérifié qu'avec des concentrations analogues à celles utilisées en pile, nous obtenions le même comportement. Les phénomènes sont cependant moins accentués qu'en pile, car nous opérons sans contrainte d'espace.

Le balayage vers les tensions positives a été fait à une vitesse de 50 mV.mn^{-1} à partir de la tension -1200 mV . Lorsque la densité de courant anodique atteint 5 mA.cm^{-2} , le balayage est stoppé et l'électrode de zinc est laissée à la tension d'a-

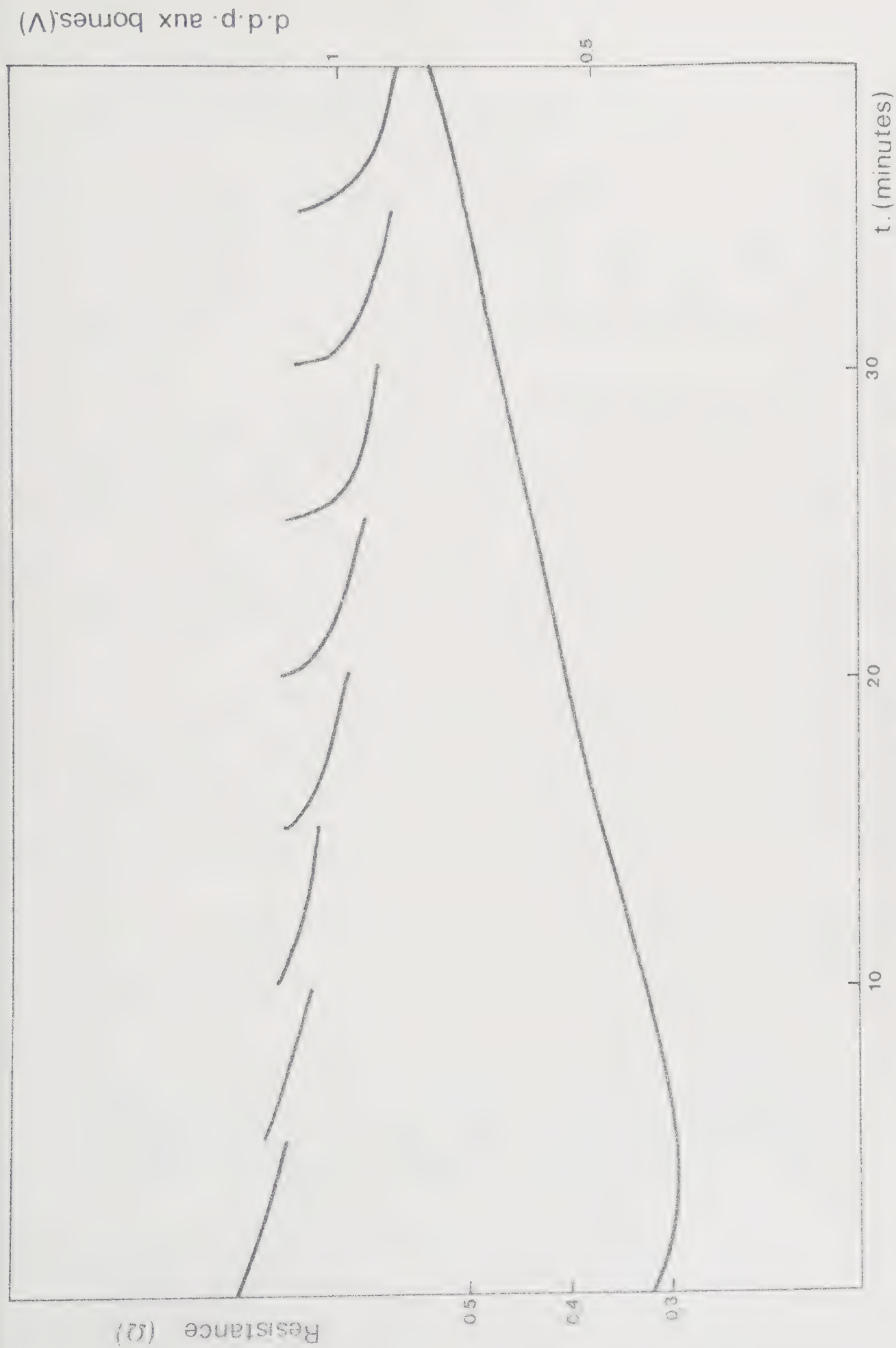


Fig. 37: VARIATION de la RESISTANCE INTERNE d'une PILE au $Mg Cl_2$.

bandon. Le balayage est ensuite repris une première fois après une heure puis après dix huit heures de repos.

Les figures 38 et 39 montrent les résultats obtenus pour la même concentration ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$) en ions Cl^- et ClO_4^- . Les courbes a correspondent au premier démarrage. Les courbes b sont obtenues après une heure de repos. Les courbes c sont obtenues après une interruption plus longue : dix huit heures. Nous observons que :

1°) Sur les courbes a, la rupture de passivité se fait à des tensions plus négatives pour les ions chlorure que pour les ions ClO_4^- . Nous l'avons déjà montré lors de l'étude des courbes de polarisation du zinc en présence de ces deux anions (figure 5).

2°) Sur les courbes b, le phénomène de dépassivation est identique pour les deux anions. La surface active a été augmentée par le premier balayage et le pH est resté voisin de 5-6.

3°) Sur les courbes c, on note une repassivation très importante du zinc ; la tension de rupture de passivité est obtenue pour une valeur plus positive que pour les courbes a. Les ions Cl^- et ClO_4^- ont maintenant des effets très différents : l'écart de tension entre les courbes a et c est respectivement de 50 mV (figure 38) et 300 mV (figure 39).

Comme il faut un laps de temps suffisant pour obtenir la repassivation, nous pouvons penser que c'est la réhomogénéisation du pH à 8,5 au niveau du zinc qui en est la cause.

Nous voyons, en conclusion, que la couche qui se reforme sur le zinc après oxydation anodique est beaucoup plus passivante que celle qui s'était formée lors de la conservation, mais que ce phénomène n'apparaît qu'après quelques heures.

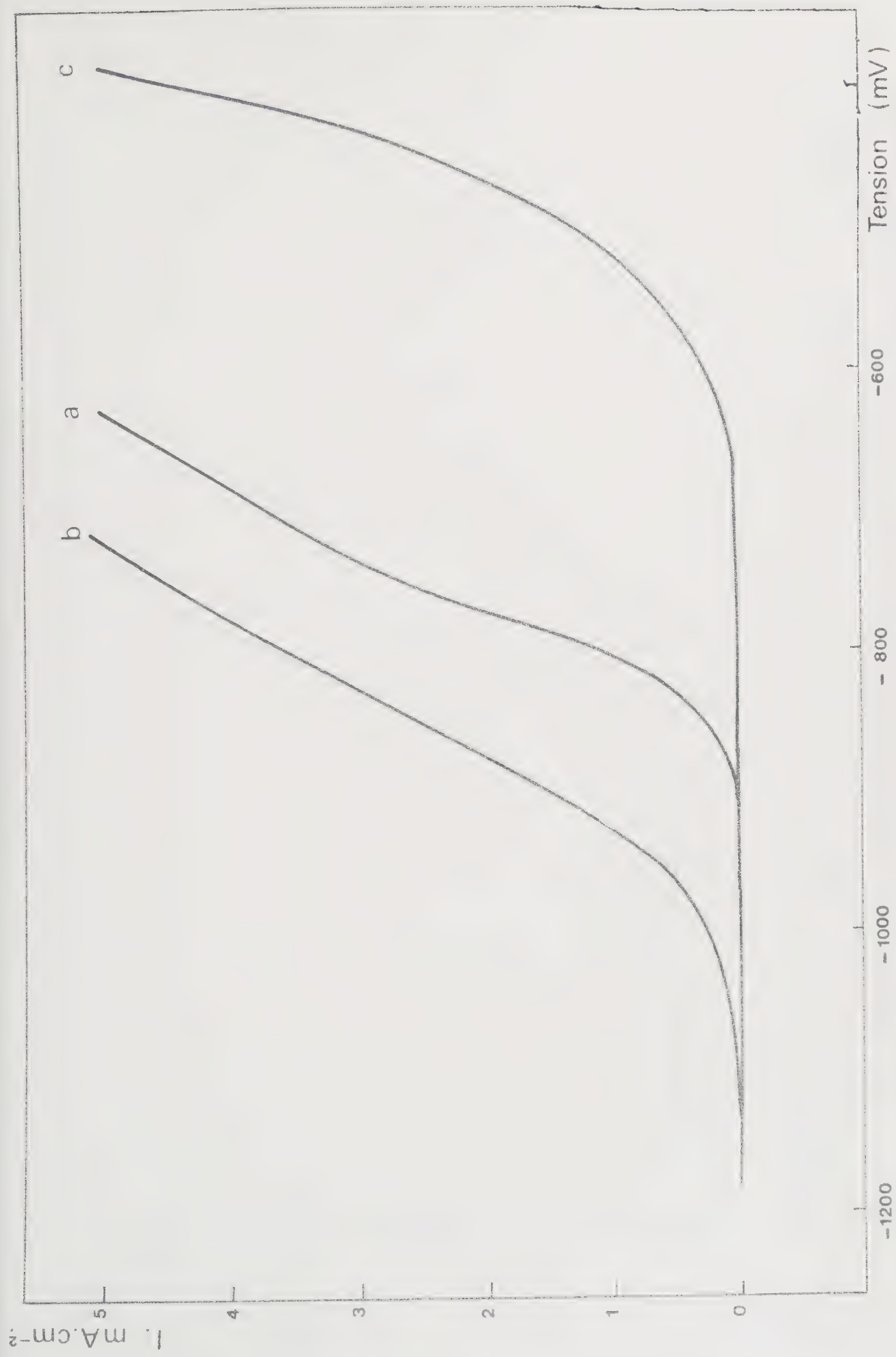


Fig. 38 : COURBES D'OXYDATION INTERMITTENTE du ZINC dans $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

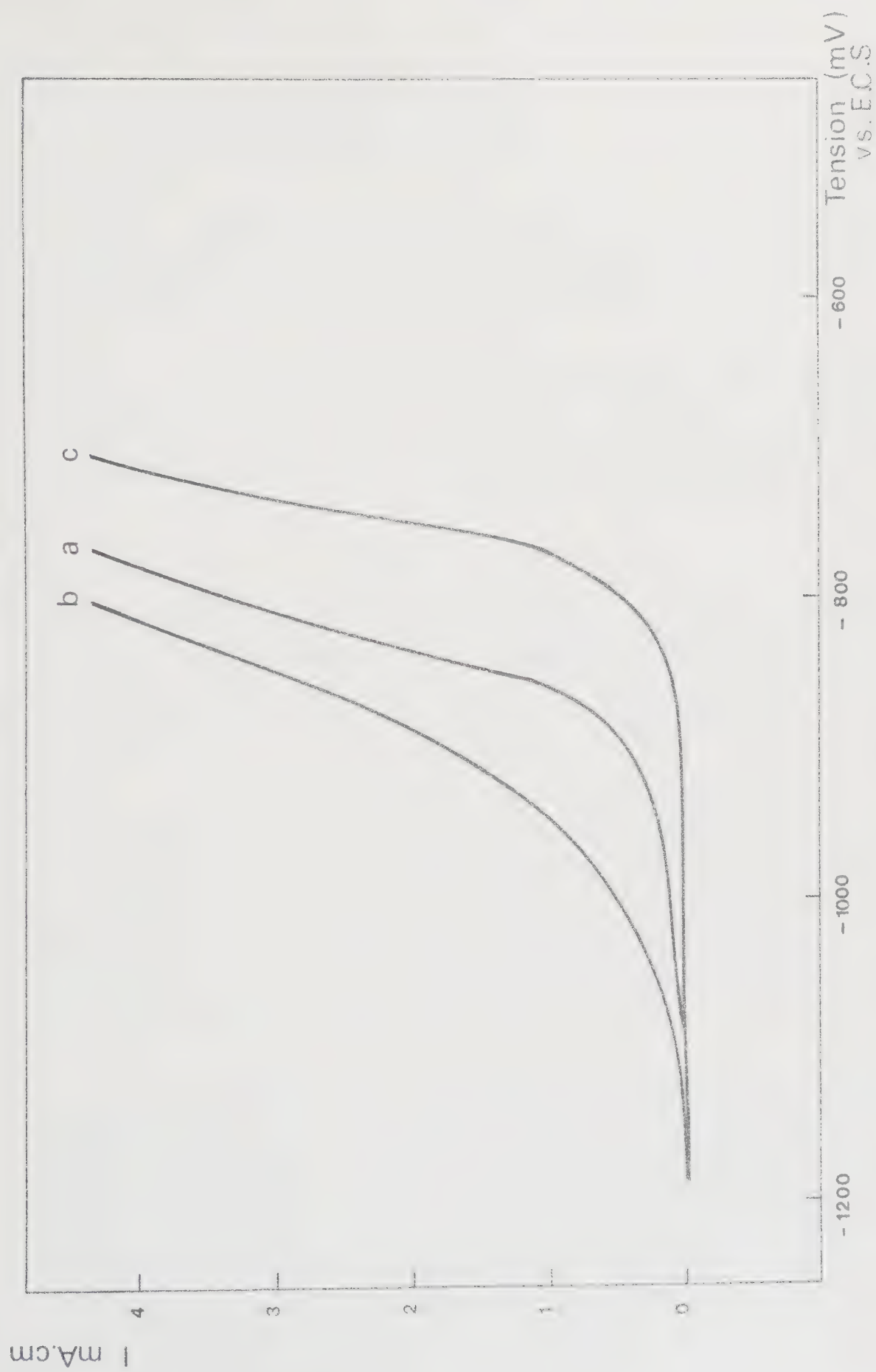
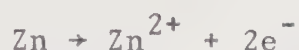


Fig. 39 : COURBES D'OXYDATION INTERMITTENTE du ZINC dans MgCl_2

3. - INTERPRETATION DES RESULTATS.

Avant le premier démarrage, le zinc est recouvert d'une couche d'oxyde. Cette couche est peu importante car, comme nous l'avons vu, la corrosion du zinc est faible à pH 8,5.

L'aspect du premier démarrage est celui d'un démarrage normal sous forte densité de courant. Comme nous l'avons vu au chapitre II, le pH devant l'électrode est sensiblement 5 lors du passage du courant et la réaction électrochimique est :



Au cours d'une décharge continue les ions Zn^{2+} précipitent loin de l'électrode en consommant les ions OH^{-} de l'électrolyte. L'anode de zinc à pH 5 n'est pas repassivée par cette précipitation et la pile se décharge correctement.

Au contraire, lors d'un régime intermittent, le pH à la surface du zinc a la possibilité de remonter de 5,5 à 8,5. La précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ peut ainsi se faire à la surface de l'électrode au détriment des ions Zn^{2+} qui s'y trouve. L'électrode de zinc se trouve ainsi plus passive qu'elle ne l'était initialement. Au cours de la deuxième période, la polarisation du zinc est alors beaucoup plus importante.

A partir de la quatrième et surtout de la cinquième période, la concentration en ions OH^{-} est devenue insuffisante devant l'électrode pour que l'hydroxyde ou l'oxyde de zinc précipitent. Pendant le repos, le zinc reste à pH 5 et au cours de la période suivante, la polarisation est plus faible, ce qui se traduit, malgré la polarisation de MnO_2 , par un palier et même une remontée de la d.d.p. de la pile (figure 32).

Dans une pile dont l'électrolyte est MgCl_2 à pH 8,5, les résultats sont notablement meilleurs pour les premières périodes au cours desquelles le zinc ne présente pratiquement plus cette augmentation de polarisation. Cependant, à partir de la cinquième période, la forme des courbes est semblable à celle observée avec les ions ClO_4^- . On retrouve le fonctionnement normal des électrodes dépassivées.

Ces résultats nous suggèrent les remarques suivantes :

1°) Au bout d'un certain temps de décharge, le pH sur le zinc est descendu aux environs de 5. Dans ces conditions la corrosion peut devenir importante, comme nous l'avons vu sur la figure 2. C'est pourquoi, nous avons complété notre étude de la corrosion du zinc par un essai à pH = 5,5 en présence d'ions ClO_4^- ou Cl^- . Nous voyons sur la figure 40 que le dégagement d'hydrogène est beaucoup plus important avec les ions Cl^- qu'avec les ions ClO_4^- . Ceci confirme l'observation que nous avons faite sur une pile au chlorure de magnésium pourvue d'un crayon poreux : au cours d'une décharge discontinue forte, nous avons observé un suintement régulier d'électrolyte par le crayon.

2°) L'amélioration apportée aux décharges discontinues fortes par la présence des ions chlorures nous paraît trop importante pour que l'on puisse envisager un même mécanisme de passivation avec les ions Cl^- et ClO_4^- .

Nous pensons, comme FEITKNECHT⁽³¹⁾ et MIYAZAKI⁽³²⁾ qu'en présence de Cl^- , la couche passivante n'est pas constituée de ZnO ni Zn(OH)_2 , mais d'un oxychlorure dont la formule serait : 4Zn(OH)_2 , ZnCl_2 . Cet oxychlorure serait moins passivant que l'oxyde de zinc, peut être parce que sa conductivité électronique est plus grande.

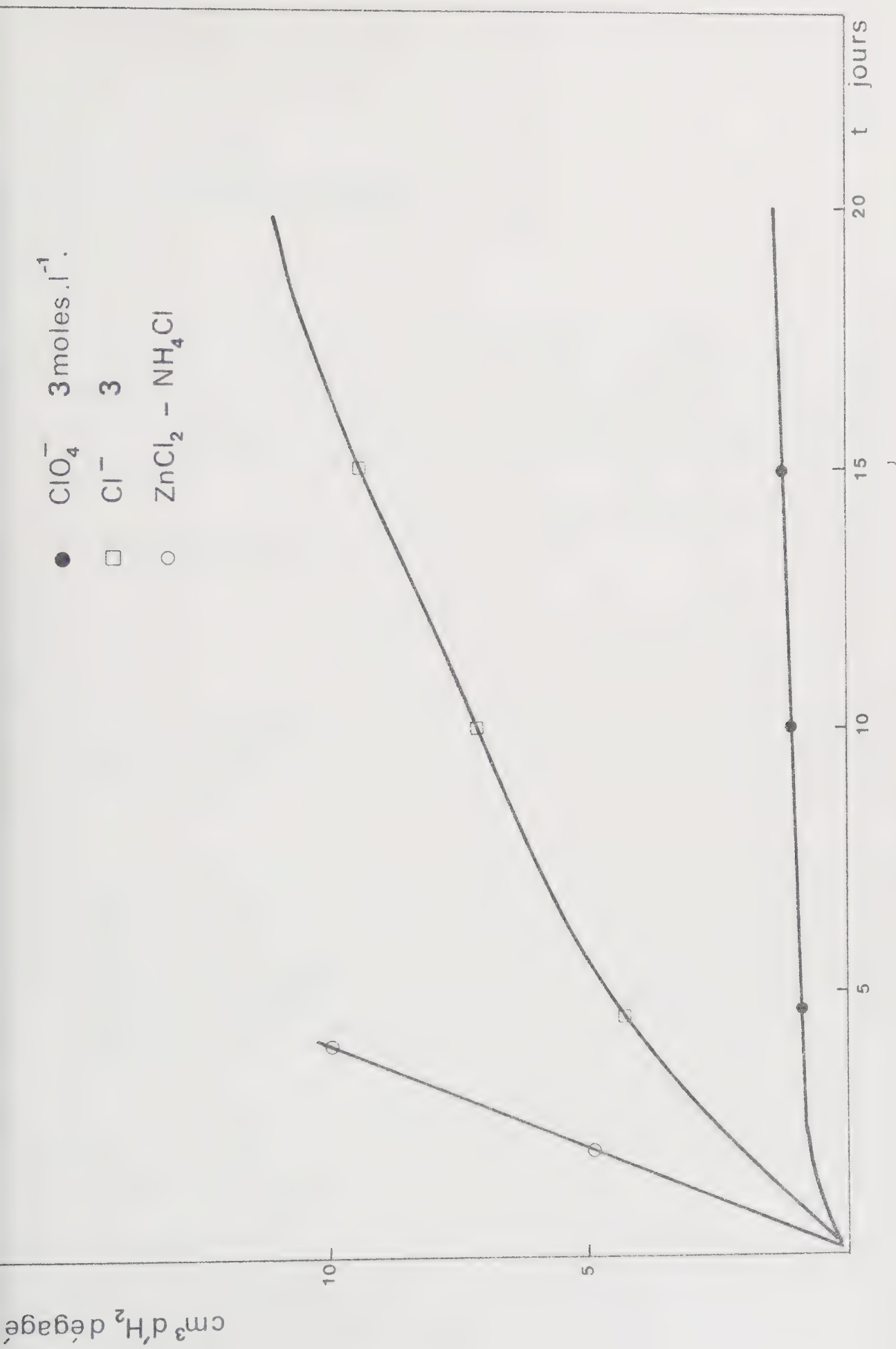
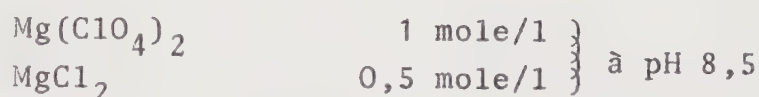


Fig. 40: CORROSION COMPAREE du ZINC en PRESENCE d'IONS Cl^- ou ClO_4^- à pH:5

4. - SOLUTIONS ENVISAGEES

a) Nous avons vu l'influence des ions Cl^- sur le comportement du zinc. Il serait important de déterminer la teneur minimale en Cl^- nécessaire à une bonne dépassivation du zinc. Une fois cette composition optimale déterminée, nous pourrions alors réaliser des mélanges MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ saturés en $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A titre d'exemple, nous avons réalisé une pile dont l'électrolyte était :



La figure 43 montre l'amélioration obtenue lors de la décharge intermittente. Nous ignorons par contre quelle est l'incidence des ions chlorures sur la conservation de la pile.

b) Diminuer la polarisation du zinc revient à diminuer la densité de courant donc à augmenter la surface de travail du zinc. Pour cela, on pourrait envisager d'utiliser, en tant qu'anode, du zinc déployé ou du zinc en poudre. Ces solutions conduisent à un changement de la structure de la pile et nécessitent des moyens techniques dont nous ne disposons pas au laboratoire.

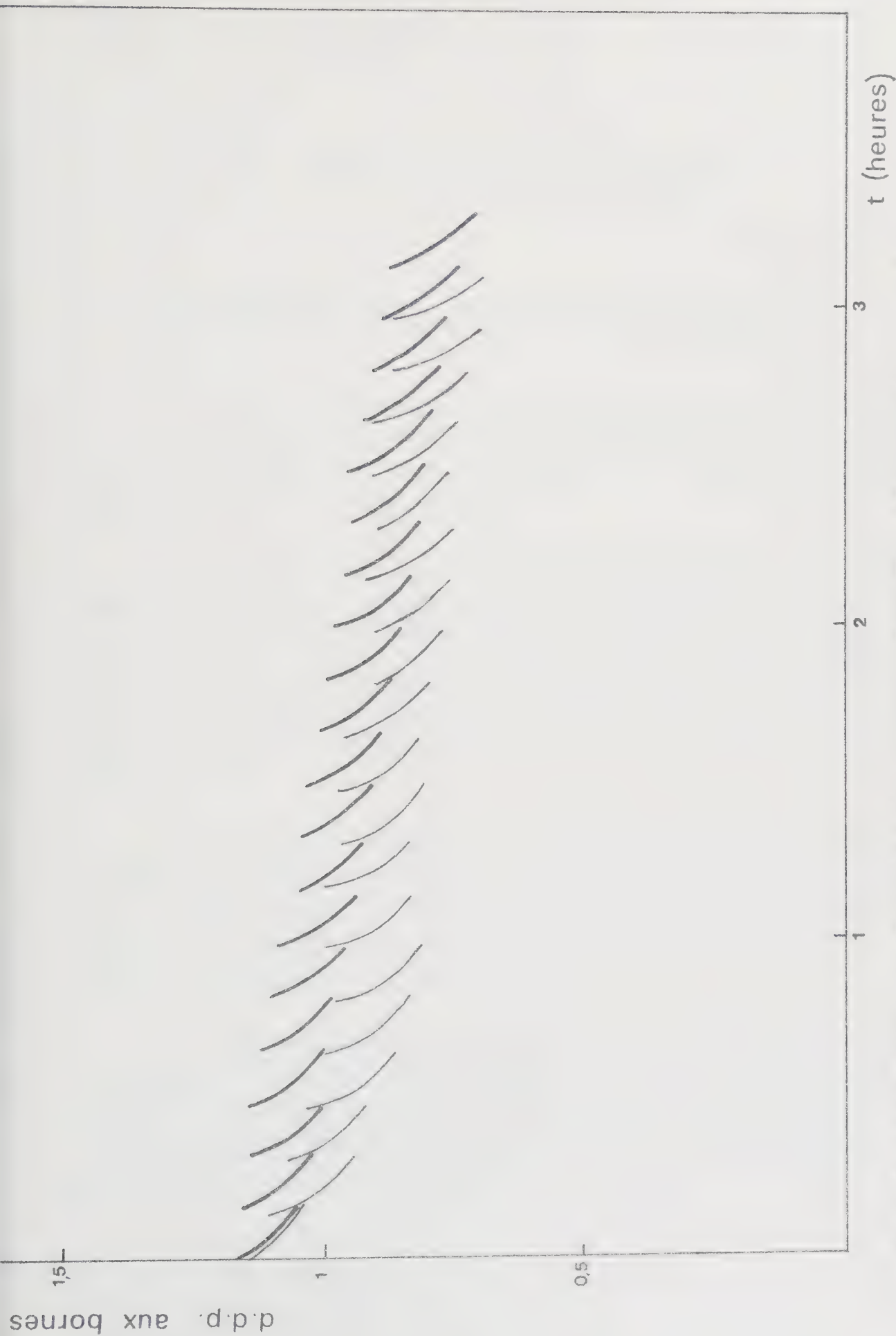


Fig. 43: COURBES de DECHARGE INTERMITTENTE 10 mn/24h sur 5Ω
INFLUENCE du MELANGE des IONS Cl^- et ClO_2^- .

VI. - AUTRE DEVELOPPEMENT ET CONCLUSION

1. - AUTRE DEVELOPPEMENT : PILE $\text{Zn/Mg(ClO}_4)_2\text{-Mg(OH)}_2\text{/HgO}$

Jusqu'à présent, la pile au mercure est utilisée avec un électrolyte alcalin KOH 6N. L'utilisation de la potasse pose de nombreux problèmes tant au point de vue de l'étanchéité qu'au point de vue de la conservation.

Les piles au mercure sont essentiellement utilisées dans les montres et appareils de mesure demandant des d.d.p. très stables sous un débit très faible. On comprend alors l'importance de l'étanchéité pour ces piles ; des incidents dans ce domaine conduisent à une destruction de l'appareil et à des ennuis de contact. Une pile Zn/HgO parfaitement étanche présente donc un grand intérêt.

La figure 44 montre les courbes de décharge de piles $\text{Zn/Mg(ClO}_4)_2\text{/HgO}$ sur différentes résistances. Nous remarquerons le très bon rendement de décharge de HgO et la forme plate du palier. Par contre, la d.d.p. d'utilisation est inférieure de 150 mV à celles des piles commerciales.

Les problèmes technologiques qui se posent sont dus à la solubilité non négligeable de HgO. Mais, ces problèmes sont résolus pour la pile à électrolyte alcalin où la solubilité de HgO est comparable. On peut donc envisager un développement futur pour la pile $\text{Zn/Mg(ClO}_4)_2\text{/HgO}$.

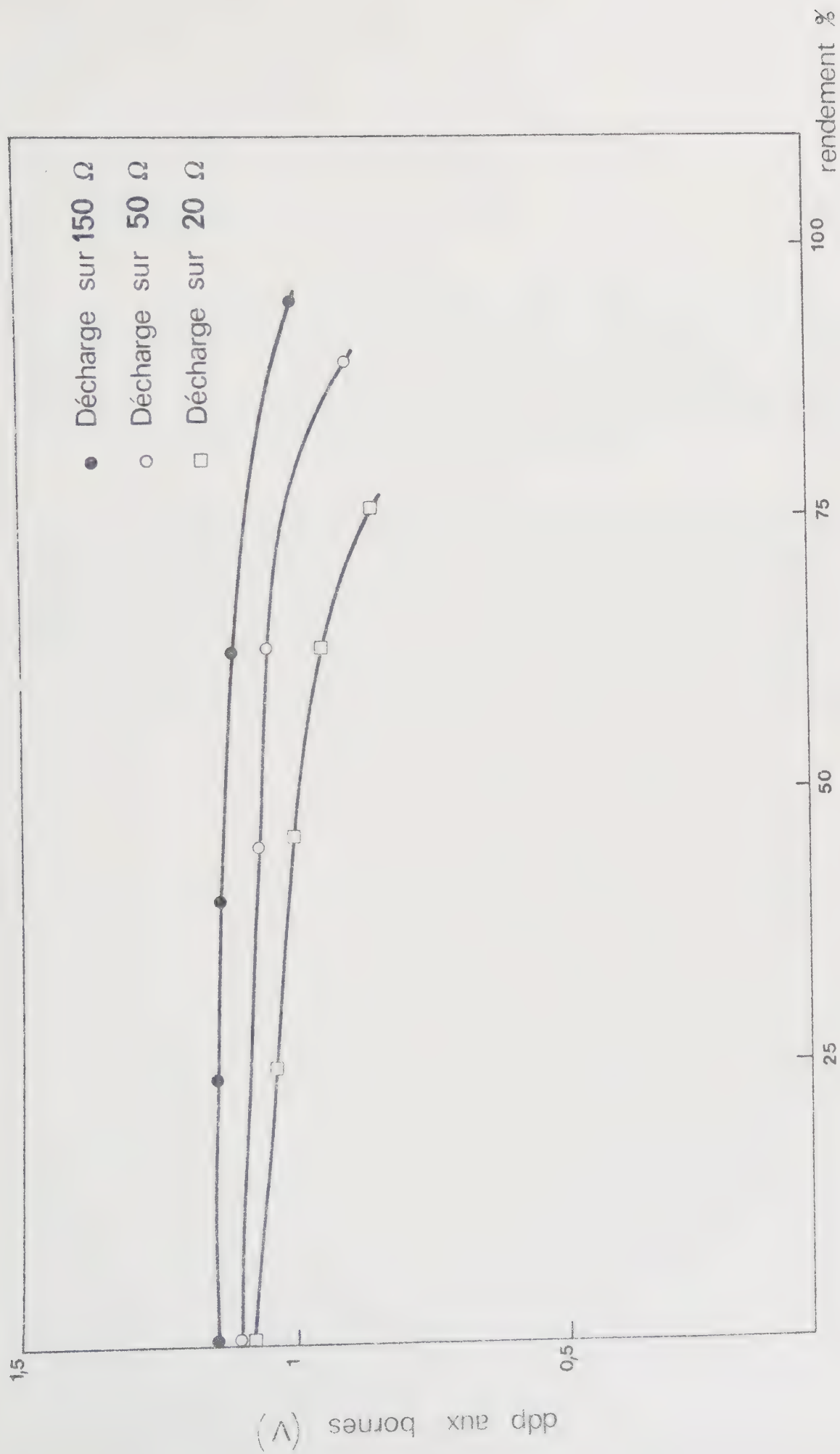


Fig.44: COURBES de DECHARGE de PILE $\text{Zn} / \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \text{HgO}$.

2. - CONCLUSION

Les piles à anode de zinc ont toujours été utilisées dans des domaines de pH où les produits d'oxydation de l'anode sont solubles : pH 5-6 pour la pile Leclanché saline, pH > 14 pour la pile Leclanché alcaline. Ces domaines se situent dans des zones où la corrosion du zinc est importante.

Notre étude a montré que l'on pouvait envisager des solutions avec un pH faiblement basique, lequel est très favorable à une bonne conservation. Un millier de piles Zn/Mg(ClO₄)₂/MnO₂ environ a été réalisé et testé dans notre laboratoire. Nous espérons que nos travaux et leurs développements permettront finalement la réalisation d'une pile qui ne "s'use réellement que si l'on s'en sert".

A N N E X E

Nous indiquons dans cette annexe les différents types de manipulations qui interviennent dans le choix de l'électrolyte d'une pile.

Ces manipulations sont de deux sortes :

- les unes sur électrodes séparées (demi-pile) ; elles sont destinées à expliquer les réactions d'électrode ;

- les autres qui sont faites à partir de piles complètes, sont plus orientées vers leur utilisation proprement dite.

I. - EXPERIENCES SUR ELECTRODES SEPARÉES

1. - MESURE DU DEGAGEMENT D'HYDROGENE PENDANT LA CORROSION DU ZINC

La mesure du volume de gaz dégagé est réalisée à l'aide du dispositif représenté sur la figure 43 et dans lequel l'hydrogène fait refluer l'électrolyte dans le tube latéral gradué. Ces tubes à dégagement sont placés dans une étuve dont la température est réglée. Deux essais à blanc sont faits parallèlement. Ils permettent d'éliminer les erreurs provenant, d'une part du passage de la température ordinaire à la température des mesures et, d'autre part, de l'évaporation de l'électrolyte au cours de la durée de l'expérience. Notons, cependant que l'hydrogène diffuse à travers le bouchon ce qui limite la durée des expériences et ne permet de faire que des essais comparatifs.



Fig.45: TUBE de CORROSION.

Les mesures ont été faites sur des godets commerciaux R6 S.A.F.T. dont la surface totale (intérieur + extérieur) est de $43,5 \text{ cm}^2$. La composition du zinc est portée sur le tableau suivant :

Pb	Cd	Fe	Cu	Co
0,40 %	0,016 %	17-21 ppm	<1 ppm	<1 ppm

La température d'étude est de 60°C , ce qui représente une valeur critique pour la corrosion du zinc⁽³³⁾.

En choisissant cette température nous nous sommes volontairement placés dans le cas le plus défavorable pour la corrosion du zinc. Notons également que cette température est spécifiée dans les normes de conservation des piles spécialement réalisées pour une bonne tenue à chaud.

2. - ETUDE INTENSIOSTATIQUE ANODIQUE DES COURBES DE POLARISATION ET DE DEMARRAGE APRES CONSERVATION DU ZINC.

2.a) *Polarisation du zinc.*

Pour cette étude, nous avons utilisé un montage intensiostatique ; pour chaque densité de courant, la tension est relevée au bout de 20 minutes de stabilisation. Les tensions ont été prises par rapport à l'électrode de référence Hg-HgO plongée dans le même électrolyte.

2.b) Démarrage après conservation du zinc.

Si on analyse l'évolution de la tension de dissolution anodique sous intensité constante, on observe :

- une brusque augmentation de la tension (pic de démarrage). Elle est provoqué par une dépassivation non immédiate du zinc : la surface active est alors réduite et la densité de courant réelle est largement plus grande que la densité affichée ;

- après le pic de démarrage : la tension diminue progressivement ; la surface active augmente ;

- enfin, une stabilisation à la tension réelle de travail de l'électrode.

La comparaison entre le pic initial et la diminution progressive de la tension constitue une méthode d'étude de la couche passivante lorsqu'on conserve le zinc dans des électrolytes dont le pH est compris entre 8 et 12.

Nous avons fixé la densité de courant à 5 mA.cm^{-2} correspondant à une densité moyenne de décharge en pile.

3. - ETUDE DU DEMARRAGE A CHARGE CONSTANTE

L'étude de la décharge et du démarrage d'un générateur électrochimique s'effectue généralement en le faisant débiter sur une résistance. L'intensité est à chaque instant fonction de la d.d.p.. Si l'anode de zinc est passive, la d.d.p. aux bornes de la pile, et par conséquent le débit, sont faibles et la dépassivation en sera d'autant plus difficile. On comprend alors que l'expérience du démarrage intensiostatique d'une électrode isolée

de zinc reflète mal la réalité : nous avons pu cependant réaliser sur électrode isolée des expériences se rapprochant de la réalité. Elles n'ont pu être faites que grâce à l'observation suivante : dans les premiers instants de fonctionnement d'une pile (les 10 premières secondes par exemple), la tension du dioxyde de manganèse reste pratiquement constante lorsque la densité n'est pas trop élevée (5 mA.cm^{-2} par exemple). Dans ces conditions, il est possible d'étudier le démarrage d'une électrode négative sans l'associer à une électrode positive réelle toujours délicate et longue à élaborer. Pour cela, on constitue un générateur fictif dont l'électrode négative est le zinc et dont l'électrode positive est remplacée par une source de tension constante fournie par un potentiostat et dont la valeur est choisie égale à celle du MnO_2 . Ce générateur ainsi constitué est branché aux bornes d'une résistance que nous calculerons pour obtenir un régime de décharge stationnaire choisi. Nous appellerons ce montage : montage à charge constante.

En régime transitoire, nous avons :

$$e_{\text{MnO}_2} - e_{\text{Zn}}(t) = R i(t)$$

La lecture de $i(t)$ faite à l'aide d'un enregistreur rapide du type ULTRALETTE ABEM permettra de suivre la tension $e_{\text{Zn}}(t)$ et ainsi, de voir l'évolution de la dépassivation sous le courant variable $i(t)$.

La résistance R est calculée pour obtenir l'intensité I stationnaire choisie.

$$R = \frac{e_{\text{MnO}_2}^I - e_{\text{Zn}}^I}{I}$$

$e_{\text{MnO}_2}^{\text{I}}$ et e_{Zn}^{I} sont obtenus à partir de courbes de polarisation obtenues préalablement à l'aide d'un montage intensiostatique. Dans nos manipulations, nous avons utilisé une électrode de Zinc de 1cm^2 et nous avons fixé le courant à 5mA. Dans ces conditions la résistance R vaut $265\ \Omega$.

II. - E S S A I S E N P I L E

Afin de mieux comprendre et de justifier les essais faits en pile, nous définirons ici quelques notions.

2.a) La capacité.

Devant à la fois jouer le rôle d'anode et de récipient, le zinc est toujours en très fort excès. La capacité d'une pile est en conséquence fixée par la quantité de MnO_2 . Toutefois, dans la pratique industrielle, et surtout en électronique, il existe une d.d.p. au dessous de laquelle l'appareillage ne fonctionne plus. Cela définit une d.d.p. minimale au dessous de laquelle la pile est inutilisable. La valeur de cette d.d.p. minimale varie avec la résistance de décharge : plus la résistance est forte, c'est-à-dire plus le débit est faible, et plus la d.d.p. minimale est élevée. Nous l'avons fixée à 0,75 V ou 0,9 V selon les cas. Le temps de décharge sur une résistance donnée jusqu'à la d.d.p. minimale définit alors ce qu'on peut appeler la "capacité utile".

2.b) Les régimes de décharge.

Les décharges dans des résistances constituent les essais les plus proches de la réalité que l'on puisse faire en pile. Le tableau suivant résume pour une pile taille R6 les équivalences utilisation-résistance :

Transistor	:	50 à 150	Ω
Jouet		20 à 60	Ω
Prothèse	:	40 à 60	Ω
Minicassette	:	10 à 30	Ω
Lampe	:	10	Ω
Rasoir	:	5	Ω
Emetteur	:	10	Ω
Récepteur	:	100	Ω

B I B L I O G R A P H I E

1. G. LECLANCHE
Brevet français n°71.865 (1866)
2. H. FEMERLING, W. PORSCKE
Brevet français n° 362.280 (1906)
3. G. SCHAULI
Brevet français n° 404 012 (1909)
4. S. AUBERT
Brevet français n° 396.573 (1908)
5. M. LECLANCHE
Brevet français n° 365.085 (1906)
6. J.S. LOZIER
Brevet américain n° 2993.943 (1961)
7. G.W. VINAL
Piles Electriques (Dunod, Paris 1963) p.128-131
p. 97-99
8. F. AUFENAST, J. MULLER
Batteries 1, Proceedings of the 3rd International
Symposium (1962), éd. D.H. Collins (Pergamon Press)
p.335-356
9. J. DAVIS
Batteries 2, Proceedings of the 4th International
Symposium (1964), éd. D.H. Collins (Pergamon Press)
p. 233-246
10. B.E. ROETHELI, G.L. COX, W.B. LITTREAL
Metals and Alloys 1932, 3, 73
11. PERTRIX UNION
Brevet français n° 129.0048 (1962)
12. F. DALARD
Thèse, Grenoble, (novembre 1970)
13. H. POURBAIX
Atlas d'équilibres électrochimiques
(Gauthier-Villars, Paris 1963)
14. G.S. BELL
Electrochimica Acta, 1968, 13, 2197

15. D.E. DAVIS, M.H. LOTLIKAR
Brit. Corros. J., 1966, 1, 149
16. J. AUGUSTINSKI, F. DALARD, J.Y. MACHAT, J.C. SOHM
Demande de brevet français n° 7043.673 (1970)
17. P. RUETSCHI
J. Electrochem. Soc. 1967, 114, 301
18. W.C. VOSBURGH, D.T. FERREL
J. Electrochem. Soc. 1951, 98, 335
19. A.M. CHREITZBERG, Jr. W.C. VOSBURGH
J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 1
20. A. ERA, Z. TAKEHARA, S. YOSHIKAWA
Electrochimica Acta, 1967, 12, 1966
21. J.J. COLEMAN
Trans. Electrochem. Soc. 1946, 90, 545
22. A.B. SCOTT
J. Electrochem. Soc. 1960, 107, 941
23. F. KORNFEIL
J. Electrochem. Soc. 1962, 109, 349
24. L.C. COPELAND, F.S. GRIFFITH
Trans. Electrochem. Soc. 1946, 90, 495
25. J.P. GABANO, B. MORIGNAT, J.F. LAURENT
J. Electrochem. Soc. 1967, 5, 531
26. K. MIYAZAKI
J. Electrochem. Soc. 1969, 116, 1469
27. J.P. BRENET
Power Sources, Proceedings of the 5th International Symposium, 1966, Ed. Collins D.H. (Pergamon Press)
p.39-48
28. E. BECKER, H.W. UHLIG
Brevet Est Allemand n° 79.338 (1971)
29. A.G. HELLFRITZSCH
Power Sources 2, Proceedings of the 6th International Symposium (1968) éd. D.H. Collins (Pergamon Press)
p. 335-357
30. D.L. WARBURTON
Proceedings of the 11th Annual
Power Sources Conference (1963) p. 138

31. W. FEITKNECHT
Metaux et Corrosion, 1947, 23, 192
32. K. MIYAZAKI
J. Electrochem. Soc. 1970, 117, 821
33. G.T. BALKHWALOV et A.U. TURKOVSKAYA
Corrosion and protection of metals
Pergamon Press, London, (1965) p. 78

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

